



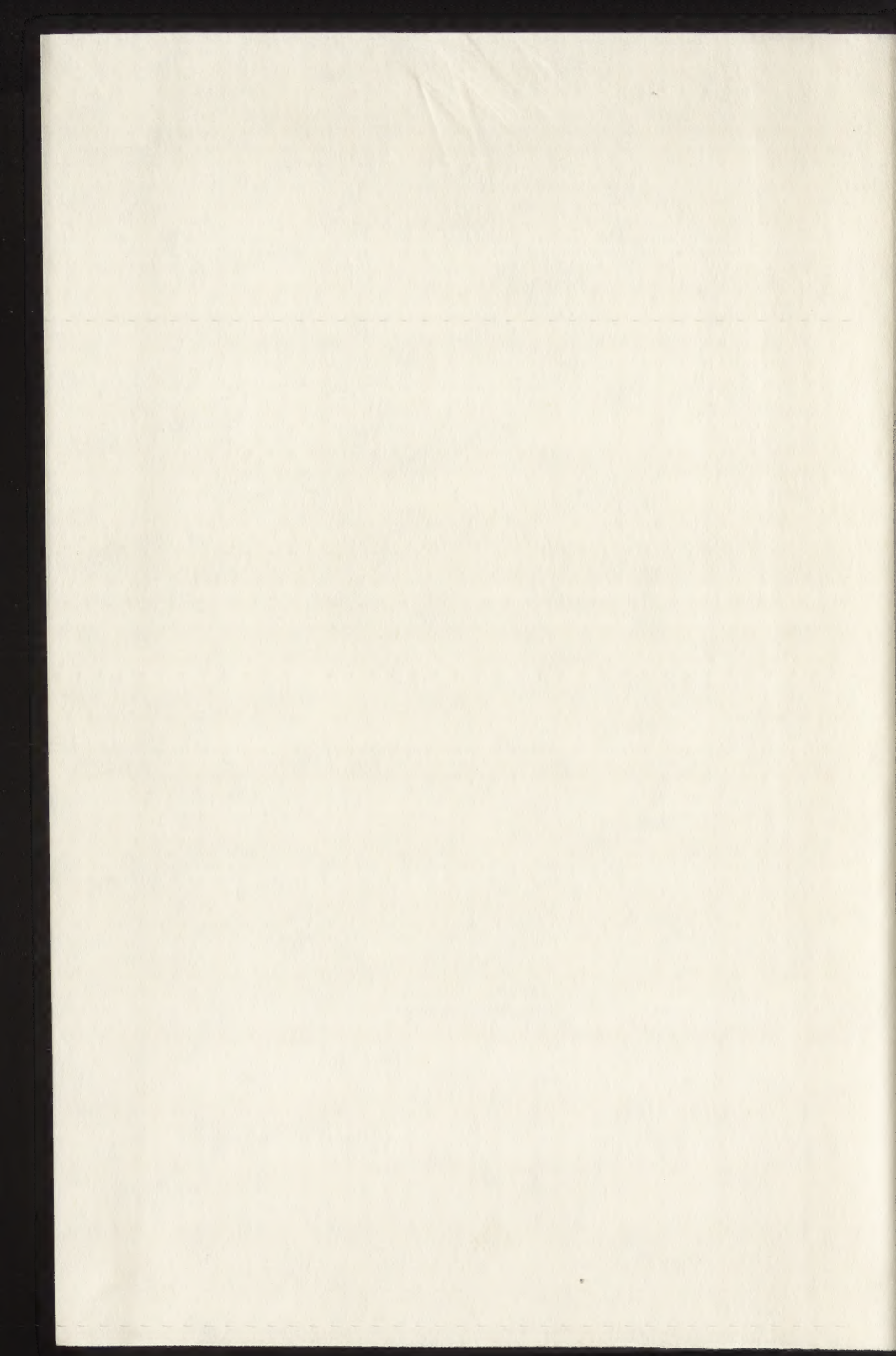
THE GETTY CENTER LIBRARY



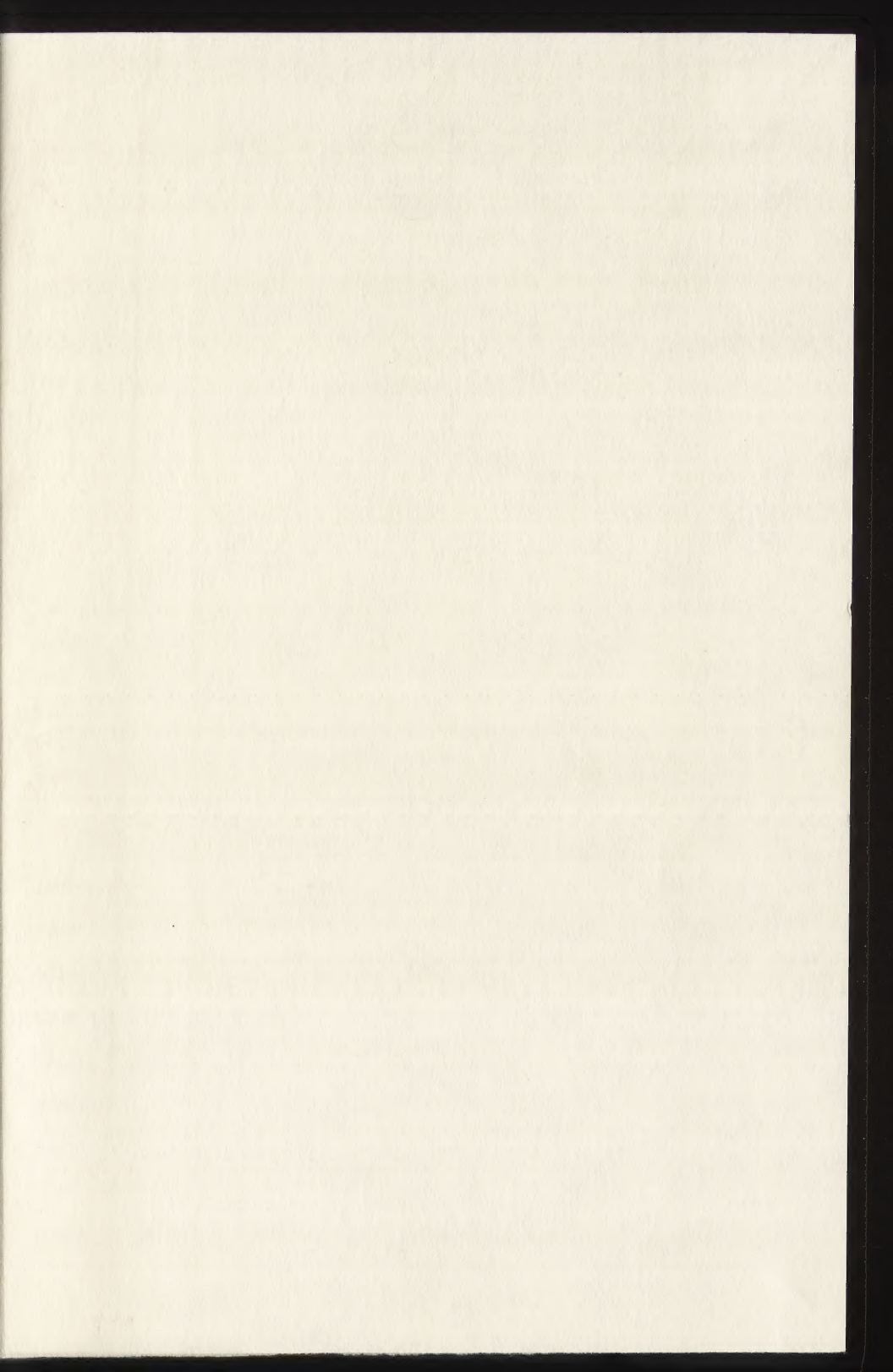
*Why ask for the moon  
When we have the stars?*













THE RESTORATION OF ORIENTAL PAINTING ON SILK, CANVAS  
AND PAPER

N.N. Maximova

The State Hermitage Museum  
191065 Leningrad  
USSR

Abstract

Methods of cleaning, relining, retouching and reconstruction worked out by the author for old oriental paintings from China (Tun Huang, Khara-Khoto), Japan and other Asian countries are described. The formula and preparation technique of the special emulsified flour paste are given.

The State Hermitage Museum possesses a rich collection of medieval oriental paintings on silk, canvas and paper. All these works from China, Japan and other Asian countries greatly vary in their subjects and style. Of a particular historical and artistic value is a collection of painting fragments VIII-X centuries, from Tun Huang, and a collection of Buddhist icons XI-XII centuries, from Khara-Khoto.

Many of these articles, especially those from



archaeological excavations, came to the museum soiled, dry, crumpled, with great losses. The support (silk, canvas, paper) is weakened, the paint layer is chalking and crumbling.

The author of the paper has carried out restoration of these works for the last 25 years. By now more than 400 exhibits have been restored.

A method for restoration of these works has been worked out by the author, regard being paid to the painting technique and condition of each of them.

The first stage of restoration is cleaning. Firstly the article is cleaned of dust and dirt (with a brush, a scalpel, a cotton wool wad). Then spots are removed with white spirit and alcohol-water mixtures. General cleaning follows, various compounds being used depending on the degree of water resistance of the medium.

For works executed on paper in water resistant tempera (for example, "The portrait of a functionary"), water cleaning may be applied /I/. The treatment technique is the following: the painting is put on a dense paper supporting sheet and both are dipped into warm water ( $50^{\circ}\text{C}$ ); in 5 min after the painting gets to the bottom, it is taken out together with the supporting paper and placed for 3-5 minutes

into another bath with 1% glycerol aqueous solution at room temperature.

The water sensitive painting on canvas and silk is cleaned differently. Firstly, the article is put face up on a thick pad of filter paper, the whole surface wetted by light spraying with a mixture of water, ethyl alcohol and glycerol, the ratio being 5 : 1 : 0.1. Then the painting is liberally impregnated with white spirit, the dirt entering into the filter paper sheets which are replaced by clean ones when necessary. As a result of such treatment, the dry fibres of the support become more flexible, and the freshness of the colour appears again.

Cleaning is followed by drying. As a rule, it takes place in the open. Only badly crumpled paintings and those with their paint layer crumbling are dried under a small weight, between pieces of cloth. This is done to smooth out the support and to tighten the loosened paint layer.

The next operation is relining, the aim of which is to strengthen the support and the paint layer. Mica paper is found to be the most suitable material for relining, as it is both durable and soft and may be easily dyed. Nearly all oriental paintings are relined on paper dyed beige. To obtain the beige colour



75/00/1-4

we use oak bark extract. 200 g. of bark is boiled in 3 litres of water during 3-4 hours and then filtered. The micalent paper is dyed with a cotton swab wetted in the extract and well squeezed. The wet paper is smoothed out and dried in the open or with a hair drier.

To prepare the relining support, several mica-lent paper sheets are glued together, fibre direction alternating. The number of layers depends on the thickness of the painting support. To get the rilining of a desirable tint, dyed and undyed micalent paper is taken in different amounts.

In the first years when the work was started (the 50s), a paste prepared of wheat flour and photo-gelatine was used for glueing up the micalent paper and the relining /1/. But it turned out that for thin paper and Chinese silk such paste is too coarse and not sufficiently flexible. From 1959 on many experiments were carried out by the author with the aim to improve the quality of the wheat paste. The formula and the preparation technique varied, different components were introduced /2/. The best paste was found to consist of the following:

distilled water.....	250 ml
wheat flour.....	40 g



xylene.....	50 ml
white spirit.....	50 ml
37% polybutyl methacrylate (low grade viscosity) solution in xylene.....	5 ml

To prepare the paste, the wheat flour is dried at 130-140°C by being stirred in a porcelain cup during half an hour. After cooling the flour (40 g.) is thoroughly mixed with 250 ml of water till a homogeneous mass is formed. The mass in the cup is heated in a water bath, being continually stirred till the bubbling scum disappears. The paste is ready when it is so thick that a wooden spatula stuck in it does not fall. The white spirit and xylene is gradually introduced into the paste. After some mixing, 5 ml of the PBMA solution is added, the paste is mixed again till all the components get into the paste. Then all mass is put into the glass of a mechanical mixer with the propeller rotation speed 3000-5000 revolutions per minute. The paste is whipped up during 5 minutes, the xylene and the white spirit, together with the PBMA dissolved in them, being emulsified in the viscous paste.

As it was shown by numerous laboratory tests and extensive practical work during many years, the emulsified paste has great advantages over the previously

used paste of wheat flour and photogelatine. Unlike the latter the emulsified paste does not darken with time, does not produce cracks and shrinkage, does not tighten up the tissue or the paper. Of special importance is the fact that the emulsified paste is fully reversible; it is easily removed with water, when necessary, the relining support can be separated from the object without wetting, with no harm being caused to the painting.

There are two ways of relining. One of them is applied to works which are preserved more or less intact. The thing is put on a relining support, one part is carefully turned over face down on an auxiliary supporting sheet of paper, some paste is put on the reverse side of the painting and the corresponding section of the relining support, and then both the pasted parts of the painting and that of the relining are joined together. The same operation is performed for the other part of the painting. To insure better joining of the layers, the surface is carefully smoothed with a squirrel flat brush through tissue-paper, drying with a hair drier following (to avoid bubbles, the surface is flattened through tissue-paper with a roller wrapped up in cloth. The operation is to be repeated for several times). The paste partly

penetrates into the paint layer and consolidates it.

The second way of relining is applied to objects with a very old and dilapidated support, and to those with their paint crumbling or those which colours run under the action of water in the paste. In cases like these, before relining the cleaned painting is fixed with 2-5% PBMA solution in acetone. Only after it gets perfectly dry the work is placed on tissue-paper face down, a thin paste layer is put on the reverse side of the work and then sheet after sheet the micalent paper is pasted forming the relining support.

After the painting is relined in one or another way it is slightly dried with a hair drier and put on a silk fabric of linen-like interlacing tightly stretched on a wooden stretcher. Then the support is pasted up to the wings of the stretcher with some emulsified paste, leaving the painting to dry open (the corners may be dried with a hair drier).

The final stage of restoration is toning (retouching), filling up the gaps and matching the insertions in tone with the original, reconstitution. If the painting is made on a primed canvas, a layer of corresponding thickness of ground made of chalk in sturgeon glue is put on the relining support in the places of losses and then retouched in the same



technique in which the painting of the monument is done.

For works executed on paper the matching is done mostly on the relining support on which the object is pasted up. In separate cases (for example in restoring "The portrait of a functionary") a mica-lent paper pasted on the face side in places of breaks and losses. This was done to strengthen the edges of the painting and to even up the thickness of the whole sheet. The toning is carried out only over the mica-lent paper. Sometimes while matching in tone the restorer adds some lines of the lost parts of the design. But the reproduction of the design on the painting itself is performed only in cases when there are such objective evidence as photos taken in infra-red rays before the beginning of restoration work. It is in this way, according to the results of photographing in infra-red rays, that the details of the design on a Buddhistic icon "The deities of the luminaries" were restored.

In rare cases, when a badly preserved painting on thin transparent silk is to be restored, a special technique of reconstitution is used. At first the work is copied. It is done in the following way: the object is put on a table covered with glass, some

source of light placed under it. A sheet of plexi-glass is put on top of the article and then the main outline of the design is traced on micalent paper. The copy obtained is retouched in colours with gouache according to the original and impregnated with 5% PBMA solution in acetone to prevent the paint from leaving any impressions on the painting itself when relined. When in 2-3 days the paints become well dried, the painting is relined on the copy taken, so that the outline of the design should coincide. This method helps to impart brightness to the faded colours and reveal small and faint lines of the design. This operation is quite harmless for the painting, the micalent paper with the painted design is easily removed. This technique was applied when restoring the Buddhistic icons "The deities of the luminaries" and "The three deities".

Besides oriental paintings in silk, canvas and paper, Byzantine silk textiles from excavations in Moshchevaya Balka (Northern Caucasus, VII century) and an Egyptian painted canvas (I century B.C.) were restored with a good result by the author, applying the same method. All the objects restored are kept in the State Hermitage repositories. All of them are in good condition.

# References

1. Maximova, N., The restoration of paintings on paper XII-XIII cent. from Khara-Khoto. "Soobshcheniya Gosudarstvennogo ordena Lenina Ermitazha" 31, (1970), 67-71.
2. Maximova, N., Emulsified paste for restoration of paper and cloth. "Soobshcheniya VCNILKR" 19, (1967), 125-128.



METHOD OF SEPARATING THE PAINT LAYERS OF ICONS.  
RESTORATION OF ICON OF THE XVIth CENTURY 'MITROPOLITE  
ALEKSEJ'

S.V. Philatov

USSR

Often it is impossible to clean original painting because of historical and artistic value of paint layer placed on original painting.

For a example, there is an icon "Troitsa" (XIV c.) in State Tretjakov Gallery. This painting is over portrait of Jesus Crist. up to waist of earlier time.

"Troitsa" in Uspenski kathedral of Moscow Kreml was painted on "Troitsa" of XIV c. by Tichon Philatijev in 1700 year.

To keep intact ancient layer of paint and the later worthy painting one must separate the upper layer of paint from the lower one and transfer it to a new support.

The first experiments on separating the paint layers were carried on at Central Restoration Mastershops in 1921 by D.F.Bogoslovskij.

Later the investigations on this problem were carried out in Central Art Restoration Mastershops (IIXPM). Unfortunately, there were no samples concerning restoration works performed by G.O.Chirikov, V.O.Kirikov and

N.I.Plekhanov in 1929-1930. Only descriptions of these works were preserved.

In 1948 V.O.Kirikov continued his experiments on separating the paint layers. A fragment of a paint layer of icon "Resurrection" kept in Perm Art Gallery was removed and mounted on a new support. After that he separated paint layers on the icon "Peter and Paul" of XVII-XVIII cc.

Half of oil paint layer of XIX c. of this icon with one of apostols was transferred to a new support. In the same year (1948) restorers S.V.Philatov and V.E.Brjagin carried out an experiment on separating the paint layer of XIX c. executed in tempera and that of XVII c.

New point of investigations on this problem is connected with introducing into restoration practice organic solvents.

In 1957 fragments of decoration in relief of early XVIII c. of icon "Arhistratig Michail" of XVI c. were taken off and transferred to a new support. By the end of 1959 restorers S.V.Philatov, E.I.Petrenko, A.N.Rjabinina and chemist G.N.Tomaschevitsh ended their experiments on separating and mounting the fragments of paint layers to a new support. About 10 experiments had been carried on; the process of separating was filmed. Film is stored in the archiv records of All-Russian Art Restoration Center after I.E.Grabar (ГИХРМ). On the basis of these experiments a problem on expedience of using the organic solvents has been solved; recipes were composed; methodics of separating was suggested. The results of these experiments are the following:

- 1) organic solvents and their mixtures, applied at present, may be used in the process of separating the

paint layers; their advantage in comparison with acid and alkali solvents are in the fact that they don't come into chemical action with pigments and their media.

2) Glue for fixing the paint layer to be removed on tissue-paper: sturgeon glue with the addition of polyvinyl alcohol.

3) Glue to mount the paint layer on a new support: purified beeswax with phistachio-resin; the other glues which are insoluble in water may be used.

Method of separating the paint layers is the following. The paint layer under separation and a streak of oil underneath are softened with solvent and compress and load. Then compress is taken off, the place under separation is glued with tissue-paper and carefully flattened so as there wouldn't remain bubbles of air.

The compress with a load is again put on the glued place. After the glue set compress is moved aside from the place where separation begins.

Then along the edge of paper incision of the paint layer is done with scalpel and separating the paint layer fixed on paper begins. Fragment of paint layer removed completely is placed on a preliminarily prepared support. This support must be preliminarily grounded, taped and covered with a resin-wax mastic. Paint layer when placed on a new support is flattened by ironing through phtoro-plast film. The tissue-paper is washed off the paint surface with water.

---

Method of separating worked out in 1959 has been applied by the author of the report when icon "Mitropolit Aleksij" of 1577 painted by David Sirakh is cleaned. There were two paint layers placed over original paint layer executed in egg tempera. The former is painted



with tempera and dated from XVIII c; the latter, the upper one is oil painting of early XIX c.

Damages of the lower paint layer and intermediate paint layer of XVIII c. were discovered by X-ray investigation. Original paint layer is of good condition (state) except of the addition of XIX c. and slight losses along the lower field and along the cracks.

There is no paint layer on gilded phone.

To transfer the paint layer a new pannel was prepared and coated with ground. Ground is painted with water colour. Drawing with figures and boundaries of mamure was relined from tracing-paper to a new pannel. To glue fragments under separation glue which suggested by methodics the above mentioned is used.

To soften the paint layers mixture of organic solvents is applied. In the course of the first experiment all the mamure on the right was being separated expect of fragment of levkas with paint layer of XIX c. The upper paint layer has been separated with slight damages. The tempera paint layer of XVIII c. has been separated with the upper on; in those places where there wasn't oil film, it remained on the original painting. The sizes of separated fragment - 25x17 cm.

An experiment on separating the tempera paint layer of XVIII c. with flowers on the left part of mamure has been carried on. The image of flowers are good visible on X-ray film and are of more great interest than the upper layer of painting. That is why the paint layer of XIX c. has been preliminarily removed. There was no oil layer underneath the paint layer of XVIII c. That is why this paint layer was being cut with scalpel from the original painting. It was possible to produce mechanical

removal of paint layer where paint layer was relatively thick, i.e. where flowers and leaves were pictured. Smooth brown paint layer where flowers are pictured was too thin and we failed in separating it with scalpel. It was left on original painting. When separating this fragment is ended it was removed with scalpel by means of compresses with solvents. Sizes of fragment under separation are -  $27 \times 10$  cm. Our decision was to aim at preserving oil painting of XIX c. under further investigation, and to separate tempera painting of XVIII c. together with upper paint layer only where it is placed over oil film.

In those places where there is no drying oil layer under the paint layer of XVIII c. we came to conclusion to separate only oil painting of XVIII c, and to remove paint layer of XVIII c. from original painting by common way of cleaning so that not to deteriorate the painting of XVI c.

Then an experiment on separating large fragment with head and shoulders (the square of fragment is about  $560 \text{ cm}^2$ ). When working at this fragment the paint layer is well separated as there was enough even drying oil film on original painting, and on image, in particular. There were levkas inclusions of XIX c. at the ends of splash-boards of hood. When separating they are not touched with scalpel. The paint layer in these places was damaged.

The next one was large fragment (sizes  $20 \times 32$  cm) of cloths with chest cross and the upper part of omophor.

The effect of solvent on various colours was different. Decoration on the edges of cloth executed in ochre and chest cross painted by the same paint were not softened with solvent. Only oil paint layer was taken off

the decoration. The picture of chest cross remained on original painting. This remaining fragment was separated later. The picture of omophor (the upper paint layer is painted with green pigment and white) was badly separated, but we succeeded in separating it with slight damages of paint layer. Compared to other places separating picture of sakkos has been better carried on.

On the basis of these experiments white and paint with impurity of white (light ochre) has been stated to be pervious to solvent less compared to dark-brown and red pigments with which sakkos on icon was painted. To soften light ochre and white it is necessary to maintain sample under compress and solvent for a long time. That is why we came to conclusion to choose places according their dependence on pigments of paint layer. Fragments of omophor and dark-brown sakkos were removed each taken separately.

As a result of a work carried on paint layer of icon consisting of 19 fragments has been separated completely. The square of painting under separation is about  $3700 \text{ cm}^2$ . This is the first case of cleaning the original painting when we succeeded in separating and preserving all the paint layer of work of art. Wax-resin mastics is used to mount fragments under separation. The surface of a support was coated with thin layer of hot mastics by means of wide delicate brush. Then a fragment under glue was placed on prepared surface of a support and was flattened by ironing (warm iron) the painting through ftoro-plast film.

Using the wax-resin mastics permitted one to correct deformations of paint layer which appeared after separating when drying in the course of ironing.



After all the fragments had been glued on a new support, tissue-paper was taken off with cotton rags wetted in water. Glue has been carefully removed as it would cause flaking the paint layer when keeping. The experiments carried on showed that when separating one must take into account the effect of solvents on various pigments of both paint layers. It ought to avoid of adding the water to a solvent. It mustn't use slight volatile solvents as they decelerated drying glue under papering. Phen<sup>or</sup>Wetting papering with acetone may be used to dry glue rapider. To activate solvent, particularly in those cases when fragment of large sizes are separated and a process of separating is decelerated one must place alkohol with brush under area, which is separated.

Method of separating worked out in 1959 is efficient in those cases when there is drying oil film under the upper paint layer. At present experiments on separating the paint layers are being carried out when there is no intermediate drying oil film.









# ANALYSE DES TANNINS HYDROLYSABLES SUSCEPTIBLES D'ENTRER DANS LA COMPOSITION DES ENCRE FERRO-GALLIQUES

J. Flieder, R. Barroso et C. Oruezabal

Centre de Recherches sur la Conservation  
des Documents Graphiques  
Muséum National d'Histoire Naturelle  
6, Rue Geoffroy-St-Hilaire  
Paris 5<sup>e</sup>  
France

## ABSTRACT

Les tannins naturels extrêmement répandus dans le monde végétal ont été utilisés depuis des temps très reculés pour fabriquer les encres dites "ferro-galliques". Leur identification dans une encre est un critère important, d'une part pour la datation et la localisation du manuscrit, d'autre part pour la restauration.

Nous avons donc voulu connaître l'origine et la nature chimique des tannins végétaux. Ils se divisent en deux grandes classes : les tannins hydrolysables et les tannins condensés. Seuls les tannins hydrolysables ont été étudiés dans ce rapport car ce sont eux qui ont été le plus fréquemment utilisés pour la fabrication des encres ferro-galliques.

Ces tannins hydrolysables se divisent à leur tour en deux groupes :

- les gallotannins : noix de galls de Chine, de Turquie, Sumac et Tara ;
- les ellagitannins : Myrobolans, Divi-divi, Algarobilles, Valonnées

Pour leur analyse deux techniques sont utilisées : la chromatographie en phase vapeur et la spectrographie infra-rouge. Si jusqu'à présent la spectrographie infra-rouge ne nous a pas aidés à résoudre nos problèmes, il n'en est pas de même pour la C.P.V. Grâce à laquelle nous pouvons maintenant différencier aisément sur de très petites quantités de substance, les gallotannins des ellagitannins. À l'intérieur de ces deux grandes classes, des différences peuvent être établies ; c'est ainsi que le Tara se distingue des autres gallotannins et que le Myrobolan, les Valonnées et les Algarobilles ont des chromatogrammes assez différents.

## INTRODUCTION

La nature chimique des encres ferro-galliques est un facteur très important tant pour guider les restaurateurs dans leurs travaux que pour orienter les historiens pour la datation ou la localisation d'un manuscrit.

Depuis quelques années, plusieurs chercheurs du laboratoire se sont efforcés de mettre au point des micro-méthodes d'analyse des constituants de ces encres : liants et substances tannantes.

Différentes techniques ont été utilisées dans ce but : chromatographie sur couche mince, électrophorèse, chromatographie en phase vapeur et spectrographie infra-rouge.

Nous présentons ici les résultats obtenus, à l'aide de la chromatographie en phase vapeur et de la spectrographie infra-rouge, de l'analyse de microquantités de quelques tannins hydrolysables.

La plupart des recettes anciennes de fabrication des encres ferro-galliques répertoriées par Mme DE PAS (5) mentionnent plus couramment l'utilisation des noix de galls bien que d'autres substances végétales aient pu être utilisées. C'est pour cela que nous n'avons pas limité notre étude à une ou deux espèces mais que nous l'avons étendue à l'analyse de tannins végétaux variés.

## ORIGINE, CONSTITUTION CHIMIQUE ET CLASSIFICATION DES TANNINS NATURELS

REPARTITION DES TANNINS DANS LE MONDE VEGETAL

Le terme "tannin" désigne un ensemble de substances complexes, présentes dans un très grand nombre d'extraits végétaux qui ont le pouvoir de transformer les peaux animales fraîches et putrescibles en des produits stables et imperméables appelés "cuir".

Parmi toutes les substances actives extraites des végétaux, les tannins sont certainement ceux qui ont été les plus étudiés. Si leur constitution chimique est encore aujourd'hui souvent mal définie, leur répartition dans le règne végétal est connue depuis très longtemps.

Hippocrate (3) mentionnait déjà des substances végétales astringentes, DIOSCORIDE (3) en décrit également plusieurs espèces. Il faut cependant attendre la deuxième moitié du 18<sup>e</sup> siècle pour voir se multiplier les travaux traitant de ce sujet.

Ces études montrent que "les tannins sont aussi répandus dans le règne végétal que l'amidon" (12). Les données sur leur répartition chez les végétaux sont très nombreuses et précises. Cependant, aucune règle absolue ne peut être établie à ce sujet car il y a de très grosses variations dues à des facteurs intérieurs et extérieurs. On



peut donc simplement constater que si les cryptogames en contiennent on en trouve dans la plupart des algues, des champignons et des lichens), c'est toutefois les phanérogames qui en fournissent la quasi-totalité : Gymnospermes, Angiospermes, Cupulifères, Rosacées, Saliciniées, Oleacées ...

Les tannins se trouvent présents dans presque tous les organes du végétal :

les feuilles, tiges, écorces en sont très riches, mais les racines infiniment moins. Un grand nombre de fruits sont astringents spécialement avant leur maturité ; les graines, par contre, ne le sont que rarement. Enfin, il existe également des tannins provenant de nombreuses galles appelés "tannins pathologiques".

La concentration en substances tannantes dans les différents organes de la plante n'est jamais constante et varie avec l'âge du végétal (certains tissus jeunes en contiennent alors que le même organe peut en être dépourvu quelques mois plus tard), le milieu nutritif sur lequel il se développe et enfin avec les variations saisonnières.

#### CONSTITUTION CHIMIQUE ET CLASSIFICATION DES TANNINS VEGETAUX

Les tannins sont des composés pour lesquels la détermination de la structure chimique a posé et pose encore de très gros problèmes. C'est à la fin du 19<sup>e</sup> siècle que des premiers travaux furent réalisés par GLEDITSCH (3), SCHIFF (3), STRECKER (12), poursuivis un peu plus tard, de 1910 à 1930 par FISCHER, FREUDENBERG et KANER (7), JALADE (9). Les chimistes découvrirent que les tannins étaient constitués par un grand nombre de composés polyphénoliques de haut poids moléculaire (500 à 3000), de structures assez différentes, mais ayant un ensemble de propriétés communes ; parmi elles citons les réactions de coloration ou de précipitation qu'ils donnent avec un grand nombre de sels minéraux. C'est ainsi que l'on a utilisé pour la fabrication des encres "ferro-galliques" le précipité noir qui se forme lorsque l'on mélange un sel de fer avec une substance tannante.

TRIMBLE en 1894 (19) fut le premier à proposer une classification des tannins basée d'après leur teneur en carbone. DEKKER en 1913 (3), puis PROCTER en 1922 (8) en donnèrent d'autres. La classification utilisée encore aujourd'hui est celle de FREUDENBERG établie en 1922 (6) et qui repose sur les différences structurales des constituants des tannins. Il les divise en deux grandes classes : les tannins hydrolysables et les tannins condensés, la distinction la plus importante entre ces deux groupes étant leur action vis-à-vis des agents d'hydrolyse et en particulier des acides.

Les tannins hydrolysables ont une structure de polyester ; au contact d'un acide dilué ou d'un enzyme (la tannase de l'*Aspergillus niger*) ils s'hydrolysent en donnant naissance à un sucre, du glucose, et à des acides carboxyphénoliques. On peut dire qu'en général il s'agit d'une molécule de glucose sur laquelle les ions  $H^+$  des groupes  $H^+$  ont été substitués par des radicaux plus ou moins complexes.

Les tannins condensés contiennent uniquement des groupes phénoliques liés directement les uns aux autres par le carbone. Généralement non hétérosidiques, ils ne s'hydrolysent pas et sous l'effet d'un acide dilué ils se polymérisent et donnent naissance à un produit rouge insoluble et amorphe appelé phlobaphène. La structure chimique des tannins de cette classe est moins bien connue que celle des tannins hydrolysables. On sait cependant qu'ils sont généralement constitués par la condensation de flavanols-3 (catéchine) de flavandiol-3,4 (leucoanthocyanine) et d'autres composés flavonoïdes en plus petite quantité.

Nos travaux ont porté jusqu'à présent sur l'étude des tannins hydrolysables, car ce sont eux qui sont le plus fréquemment utilisés pour la fabrication des encres ferro-galliques. L'étude des tannins condensés fera l'objet d'une autre publication.

### Les tannins hydrolysables

Selon la nature des acides polyphénoliques libérés par hydrolyse, on distingue :

- les gallotannins qui libèrent surtout de l'acide gallique
- les ellagitannins qui libèrent toujours de l'acide ellagique ainsi que d'autres acides phénoliques

### Les gallotannins

Ils occupent une place très importante parmi les tannins végétaux et ont pour type les extraits des différentes galles. Leur structure chimique a été très étudiée et d'importants travaux furent écrits entre autres par HASLAM (7), LAURENT (11), SWAIN (17), WHITE (20). Leurs conclusions tendent à prouver que la structure chimique de ces tannins est très complexe et qu'il existe de très nombreux isomères. Nous ne citerons dans notre exposé que les structures les plus probables. Les espèces couramment rencontrées dans la nature sont :

- Galles d'Alep appelées également "noix de galles de Turquie" sont produites par la piqûre du *Cynips tinctoria* sur des bourgeons du *Quercus infectoria* de la famille du *Fagaceae*. On en trouve généralement au Proche-Orient, en Afrique du Nord et en Europe méridionale. Chimiquement c'est vraisemblablement un hexa-hepta-O-galloyl-D-glucose, où les fonctions hydroxyles du glucose sont substituées par des molécules d'acide mono, di, tri gallique et ellagique. Par hydrolyse, on obtient un mélange d'acide mono, di et tri gallique des traces de pyrogallol et d'acide ellagique (7).

Les meilleures galles sont celles que l'on recueille avant la sortie de l'insecte; elles sont noires, sans perforation et contiennent environ 40 à 70 % de substances tannantes.

- Galls de Chine sont produites par l'*Aphis Chinensis* sur les feuilles du *Rhus semialata* de la famille des *Anacardiaceae*. Elles sont récoltées en Chine et au Japon et renferment généralement 50-60 % de substances tannantes. Chimiquement c'est probablement un hepta-nona-O-galloyl-D-glucose dans lequel les fonctions hydroxyles du glucose sont substituées par des acides galliques et du pyrogallol. Par hydrolyse on obtient donc du glucose, de l'acide mono, di et tri gallique ainsi que du pyrogallol.

- Sumac sont les feuilles du *Rhus Coriaria* de la famille des *Anacardiaceae*. On en trouve un peu en Asie, mais il prolifère surtout dans le sud de l'Europe et le nord de l'Afrique. Sa structure chimique est sans doute identique à celles des galls de Chine. Il existe de nombreuses sortes de Sumac ayant une valeur astringente très variable, la meilleure espèce étant celle de Palerme qui contient 16 à 24 % de tannin.

- Tara sont les gousses du *Caesalpinia spinosa* de la famille des *Leguminosae*. C'est une plante cultivée dans toute l'Amérique du Sud particulièrement au Pérou et également en Algérie. Elle renferme environ 50 % de tannin. BERNARDIN (1) le cite comme matière première de la fabrication des encres. Chimiquement il s'agit d'un acide penta-O-galloyl-quinique dans lequel l'acide gallique est rattaché non plus à une molécule de glucose, mais à une molécule d'acide quinique.

En dehors de ces quatre gallotannins, il existe d'autres esters galloyl, moins répandus et que nous n'avons pas encore analysé :

- le tannin Hamameli provenant de l'écorce de l'*Hamamelis* qui est le di-O-galloyl-2,5-D-hamamélose.

- le tannin Acer qui provient de l'*Acer Ginnala*. C'est un di-O-galloyl-3,6-anhydro-1,5-D-sorbitol.

### Les Ellagitannins

Moins fréquents que les gallotannins et donc moins bien étudiés, leur présence est néanmoins décrite dans de très nombreuses familles de *Dicotyledons*. Chimiquement, ils sont constitués par un mélange d'acides phénolcarboniques de structures différentes et d'acide hexahydroxydiphénique, lié à un sucre par deux fonctions ester.

Nous décrivons ci-dessous les principaux tannins de cette catégorie que nous avons étudiés.

- Divi-divi sont les gousses du *Caesalpinia coriaria* de la famille des *Leguminosae*. Cette plante pousse surtout en Amérique du Sud et aux Indes. Toujours d'après BERNARDIN (1), le divi-divi aurait été employé dans le Honduras pour fabriquer des encres. Les gousses renferment 30 à 50 % de tannin et un taux assez élevé de sucres. Chimiquement, il est constitué comme le Myrobolan et le Québracho par un mélange de corilagin et d'acide chébulagique. Par



hydrolyse on obtient du glucose, de l'acide ellagique, de l'acide gallique et de l'acide chébulique.

- Myrobolans sont des fruits non mûrs de divers *Terminalia chébula* de la famille des *Combretaceae*. Ces végétaux se trouvent aux Indes et en Birmanie. Leur teneur en substances tannantes varie entre 12 et 40 % suivant l'espèce. Leur composition chimique est très proche de celle du Divi-divi mais ils contiennent en plus de l'acide chébulinique. Cependant, les produits libérés par hydrolyse sont les mêmes que pour le Divi-divi, car l'acide chébulinique donne en s'hydrolysant du glucose, de l'acide gallique et chébulique. Les proportions en acide gallique sont, de ce fait, plus importantes.

- Algarobilles : ce sont les gousses du *Caesalpinia brevifolia* de la famille des *Leguminosae*. On les trouve en Amérique centrale et en Amérique du Sud. Elles contiennent en général 30 à 50 % de substances tannantes. Elles sont constituées par un mélange de Brevilagin I et II et de glucose dont les fonctions hydroxyles sont substituées par de l'acide gallique et de l'acide brevifolin carboxylique. Par hydrolyse, on obtient du glucose, des acides ellagique, gallique et brevifolin carboxylique.

- Valonnéés sont les cupules du chêne *valonea Quercus Aegilops* de la famille des *Fagaceae*. Ces cupules semi-sphériques hérissées extérieurement d'écaillles se trouvent au sud-est de l'Europe, en Orient et particulièrement en Turquie. En fonction de la période de récolte, la concentration en tannin varie, le printemps donnant la plus forte concentration : 30 à 35 %. L'hydrolyse donne du glucose, de grandes quantités d'acide ellagique, gallique et de l'acide valonéaïque dilactone.

#### ANALYSE DES TANNINS HYDROLYSABLES

De ce bref exposé, il ressort que les produits libérés par hydrolyse varient suivant la nature du tannin, les principaux constituants étant cependant des sucres et des acides polyphénolcarboxyliques. La présence de l'un ou de l'autre de ces composés dans l'hydrolysats nous indique donc la nature du tannin. Pour mettre en évidence des microquantités de ces substances, nous avons fait appel à deux techniques : la chromatographie en phase vapeur et la spectrographie infra-rouge.

Nous avons mis au point nos méthodes d'analyse tout d'abord sur des produits purs : sucres, acides galliques, ellagique et quinique\*, puis sur des hydrolysats des différents tannins : noix

---

\* Les acides di et tri gallique, chébulique et valonéique dilactone n'étant pas commercialisés, nous ne connaissons pas de ce fait leur Rf. Nous avons essayé, sans succès, de faire la synthèse de l'acide di-gallique très souvent présent.



de galle d'Alep et de Chine, Sumac, Tara, Divi-divi, Myrobolans, Valonmées, Algarobilles\*. De cette manière un catalogue des chromatogrammes et des spectres infra-rouges a pu être constitué avec un maximum d'indications possibles qui nous servira ultérieurement de référence pour l'analyse des encres.

Afin d'expérimenter nos méthodes d'analyses, nous avons essayé de retrouver les substances tannantes contenues dans les encres ferro-galliques préparées actuellement selon des recettes médiévales. Nous avons pris comme exemple l'analyse d'une encre fabriquée à Jérusalem qui contient 1/3 de sulfate de Fe, 1/3 de noix de galle de Turquie et 1/3 de gomme arabique.

### LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

#### Hydrolyse

Les meilleures conditions retenues sont les suivantes : on met dans une ampoule 0,3 mg de tannin et 2 ml d'HCl à 3 %. L'ampoule scellée est placée dans une étuve maintenue à 105°C, pendant 4 heures. L'hydrolyse terminée, on évapore l'acide chlorhydrique au Rotavapor.

#### Préparation des dérivés (4-15-16-18)

Les produits hydrolysés ont un haut poids moléculaire et sont très polaires. Ils sont de ce fait très difficilement vaporisables et très adsorbables par la phase stationnaire. Afin de pallier à cet inconvénient, nous devons les transformer en dérivés méthylés ou silylés.

La méthylation a l'avantage sur la silylation de transformer les acides carboxyliques et phénoliques sans agir sur les groupes hydroxyles des sucres ; on peut ainsi séparer les sucres des acides.

Nous avons fait de nombreux essais de méthylation avec du méthamol puis avec du tétrahydrofuranne et enfin avec du trifluorure de bore dissout dans du méthanol. Aucun résultat positif n'a été obtenu.

Nous avons donc expérimenté la silylation qui a pour effet de substituer les ions hydrogène des groupes hydroxyles en dérivés triméthyl-silyl. Après de nombreux essais, en particulier avec un mélange d'hexaméthylsilazane et de triméthylchlorosilane, nous avons retenu la technique suivante : on dissout l'extrait sec de l'hydrolysate par trois gouttes de pyridine et on ajoute du N,O-Bis triméthylsilyl acétamide (BSA) comme agent de silylation. Quelques minutes après, la chromatographie peut être effectuée.

---

\* Les chromatographies ont été faites d'abord sur des macroquantités (3 mg), puis sur des microquantités (0,3 mg).

Chromatographie (2-10-13-14)

Les travaux ont été réalisés avec un appareil Girde1 3000, à détecteurs à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'azote (pression d'entrée 1,5 bar) tandis que les détecteurs sont alimentés en hydrogène (25 ml/minute) et en air (350 ml/minute). Les colonnes sont fabriquées au laboratoire : des tubes en acier inoxydable de 3 m. de long et 2,2 mm de diamètre sont remplis avec un support (chromosorb AW DMCS 100/120 mesh) enrobé de phase stationnaire. (Le rapport de la phase stationnaire et du support est de 3 %). Nous avons choisi des phases stationnaires de deux polarités différentes : le silicone OV 1 et OV 17, l'OV 17 étant plus polaire que l'OV 1. Toutes les deux ont l'avantage de supporter des températures jusqu'à 350°C. Les septums en caoutchouc doivent être constamment maintenus dans le four.

Nous avons travaillé en programmation de température entre 120°C et 300°C. Pour l'acide ellagique, de meilleurs résultats ont été obtenus en opérant en isotherme aux alentours de 280°C.

SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE\* (14)

Les spectres ont été effectués sur des microquantités de produits (de l'ordre de 10 à 20  $\mu$ ) mélangés avec du KBr et avec un appareil Perkin Elmer n° 421 muni d'un condenseur de faisceaux. Comme pour la C.P.V., nous avons examiné, d'une part les produits purs, d'autre part les tannins avant et après hydrolyse.

## INTERPRETATION DES RESULTATS

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

Faute de place, nous n'avons malheureusement pas pu faire figurer ici les chromatogrammes de toutes les substances tannantes que nous avons étudiées. Nous publions seulement les plus significatifs. Ils ont été réalisés sur 0,3 mg de substance, en programmation de température entre 120°C et 300°C et avec la colonne OV 1. On retrouve sur ces chromatogrammes tous les pics présents sur les chromatogrammes faits à partir de 3 mg, excepté cependant pour le pyrogallol et l'acide ellagique qui, avec des microquantités, se détecte uniquement en isotherme à 300°C. Contrairement à ce que nous avons lu dans la littérature, nous avons retrouvé de l'acide quini-que dans tous les tannins analysés, excepté dans les Algarobilles, en plus ou moins grande quantité. (Il est détecté à l'état de traces dans les noix de galls et le Sumac, mais en très grande quantité dans les Valonées). Afin de faciliter l'interprétation des

---

\* Ce travail a été réalisé grâce à l'aimable collaboration de Mme JAFFRIN, Maître de conférences et de son élève, M. N'GUYEN.

chromatogrammes, nous avons indexé les pics de la manière suivante : pic 1 acide gallique ; pic 2 glucose ; pic 3 acide quinique ; pic 4 pyrogallol ; pic 5 arabinose ; pic 6 galactose ; les lettres correspondent à des pics non encore identifiés.

Les sucres s'isomérisant, leurs isomères sortent à des endroits différents (4 pics pour l'arabinose, 2 à 3 pics pour le glucose, 1 à 2 pics pour le galactose).

- Les gallotannins : les chromatogrammes des deux noix de galle (Chine et Turquie) et du Sumac sont très semblables : un peu de glucose, beaucoup d'acide gallique, des traces d'acide quinique, de petites quantités d'arabinose et des quantités plus importantes des produits e et f. Il faut noter cependant que seule la noix de galle de Turquie renferme de l'acide ellagique\*. Le Tara, par contre, diffère des trois autres gallotannins : quantité beaucoup plus importante d'acide quinique et de glucose, de très grandes quantités d'arabinose et de galactose, pas du tout des produits e et f.

- Les ellagitannins : ils diffèrent des gallotannins par :

la présence généralisée d'acide ellagique ; une plus grande proportion de glucose ; beaucoup moins d'acide gallique, excepté pour le Myrobolan et le Divi-divi où il se trouve en grande quantité. Les chromatogrammes de ces deux tannins sont du reste pratiquement analogues, le Divi-divi contenant cependant plus de glucose.

Par contre, ils ont en commun avec eux :

la présence d'arabinose (très importante dans le Myrobolan, à l'état de traces dans les Algarobilles), des produits e, f et i (les Valonnées et le Tara n'en contiennent pas) et enfin des produits j (excepté dans les Algarobilles).

Néanmoins, on retrouve chez deux ellagitannins des pics spécifiques : k dans les Algarobilles, l dans les Valonnées.

- Les encres : l'encre de Jérusalem (dont la formule a été citée plus haut) présente presque tous les pics de la noix de galle de Turquie qu'elle renferme.

Nous analysons actuellement de nombreuses encres provenant de différents manuscrits européens des 15e et 16e siècles. Ces expériences sont malheureusement trop récentes pour que nous puissions en donner ici les premiers résultats qui sont toutefois extrêmement prometteurs.

#### SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

Les spectres de toutes les substances tannantes sont identiques. Cette technique, dans l'état actuel de nos recherches, nous apporte donc tirés peu de renseignements.

---

\* Le pyrogallol présent à l'état de trace dans la noix de galle de Chine apparaît difficilement sur les chromatogrammes faits à partir de 0,3 mg de substances.



## CONCLUSION

Si jusqu'à présent la spectrographie infra-rouge ne nous a pas aidés à résoudre nos problèmes, il n'en est pas de même pour la C.P.V. grâce à laquelle nous pouvons maintenant différencier assez aisément, même sur des microquantités de substances, les gallotannins des ellagitannins. A l'intérieur de ces deux grandes classes, des différences peuvent être établies ; c'est ainsi que le Tara se distingue des autres gallotannins et que le Myrobolan, les Valonnées et les Algarobilles ont des chromatogrammes assez différents.

Ceci posé, le problème n'est pas pour autant résolu, car si la C.P.V. nous permet de très bien séparer les produits entre eux, il ne nous indique pas la structure des substances ainsi isolées. Si l'on possédait toujours à l'état pur les différents constituants des tannins, par comparaison nous pourrions être renseignés sur la nature de chacun des pics. Malheureusement, un certain nombre d'acides phénoliques présents dans les tannins ne sont pas encore synthétisés et ne peuvent donc nous servir de référence.

Pour pallier à cet inconvénient, nous travaillons actuellement avec un chromatographe couplé avec un spectrographe de masse, lui-même relié à un ordinateur. De cette manière, grâce à la connaissance des masses moléculaires des différents pics, nous espérons pouvoir retrouver leur structure.

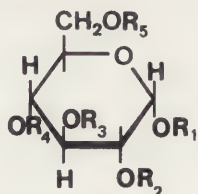
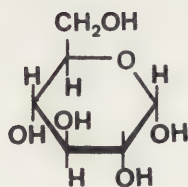
Centre de Recherches sur la  
Conservation des Documents Graphiques  
Paris

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERNARDIN (M.).- Classification de 250 matières tannantes, Gand, Annoot-Braeckman, 1872
- (2) BOLAN, STEELE.- Phytochemistry of Salix Species . A gas liquid chromatographic procedure for the separation and identification of phenolic glycosides, Journal of Chromatography, 36, 1968, pp. 22-30
- (3) CHAUVEL (H.).- Les tannins végétaux et en particulier les écorces tannantes de Madagascar, thèse, Lons-le-Saunier, 1927
- (4) COLLIER (P.D.) and MALLOWS (R.).- Estimation of flavonols in tea by gas liquid chromatography of their thimethyl derivatives, Journal of Chromatography, vol. 57, n° 1, avril 1971
- (5) DE PAS (M.).- La composition des encres noires . Colloque international sur les techniques de laboratoire pour l'étude des manuscrits, C.N.R.S., 1972

- (6) FREUDENBERG (K.).- Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden,  
Abderhalden, Abt. I, Chem. Meth. Pflanz. Verbind.,  
1923, p. 442
- (7) HASLAM (E.).- Chemistry of vegetable tannins, Academic Press,  
Londres et New-York, 1966
- (8) JACOMET .- Matières tannantes du cuir, Paris, Béranger, 1911
- (9) JALADE (E.).- Quelques matières tannantes des colonies fran-  
çaises, leur essai, leur identification, Ann. des  
Falsif., 12, 1919
- (10) KUSHNIN, BAAR and CHORTYLE.- An improved quantitative method  
for volatile phenols, Journal of Chromatography,  
vol. 59, n° 2, 1971
- (11) LAURENT (Mme).- Contribution à l'étude des tannins et des  
autres substances phénoliques hydrosolubles élaborées  
par les prothalles de filicinées, Revue générale de  
Botanique n° 867-868, 1966, pp. 481-489
- (12) MICHEL-DURAND (E.).- Recherches sur les composés tanniques,  
Paris, Librairie générale de l'Enseignement, 1929
- (13) MOSKOVSKIKH (U.V.), KHARLAMPOVICH (G.D.) and ISAENKO.- Study  
of stationary liquid phases applied in chromatographic  
analysis of phenols, Journal of Chromatography, vol. 59  
n° 2, 1971
- (14) NELSON (P.F.) and SMITH (J.G.).- Gas chromatography and Infra-  
Red spectroscopy of trimethylsilyl ethers of some  
phenols related to lignin and ellagitannins, Tappi 49  
(5), 1966
- (15) PIERCE (A.E.).- Silylation of organic compounds, Pierce  
Chemical Company, Rockford, 1968
- (16) SHYLUK, YOUNGS, GAMBORG.- Gas chromatography of the trimethyl-  
silyl derivatives of shikinic acid and biochemically  
related compounds, Journal of Chromatography, 26, 1967  
pp. 268-269
- (17) SWAIN (T.).- The tannins, Plant Biochemistry, New-York et  
Londres, Academic Press, 1965, pp. 552-580
- (18) SWEeley, BENTLEY, MAKITA, WELLS.- G.L.C. of trimethylsilyl  
ethers for sugars and other polyhydroxycompounds  
Journal of American Society, 85, 1963
- (19) TUCAKOV (Y.M.).- Contribution à l'étude des tannins végétaux,  
thèse, Nancy, 1934
- (20) WHITE (T.).- The Chemistry of the Vegetable Tannins, Society  
of Leather Trades Chemists, Croydon, 1956.

## FORMULES CHIMIQUES



Noix de galle de Chine  
(1 isomère possible)

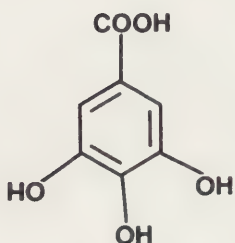
$R_1 = R_2 = R_3 = \text{III}$

$R_4 = \text{IV}$

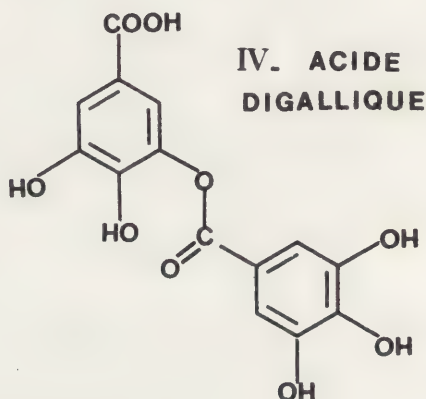
$R_5 = \text{V}$

I. GLUCOSE

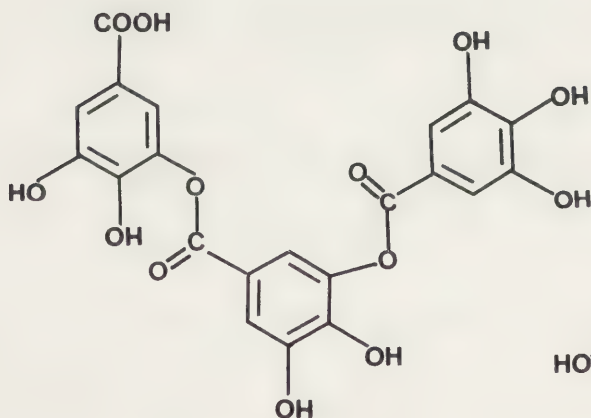
II. GLUCOSE substitué



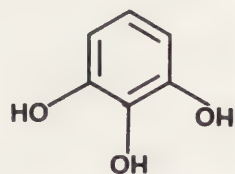
III. ACIDE GALLIQUE



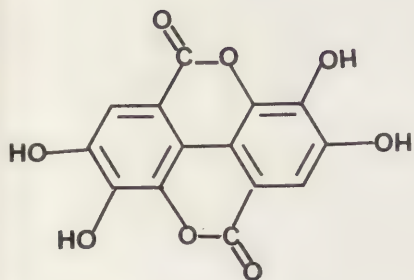
IV. ACIDE  
DIGALLIQUE



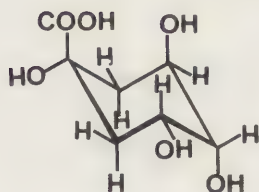
V. ACIDE TRIGALLIQUE



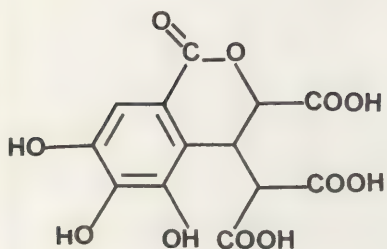
VI. PYROGALLOL



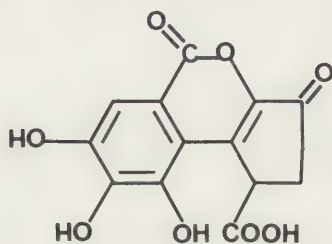
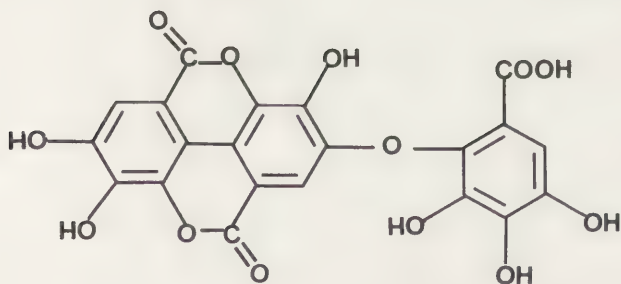
VII. ACIDE ELLAGIQUE



VIII. ACIDE QUINIQUE



IX. ACIDE CHEBULIQUE

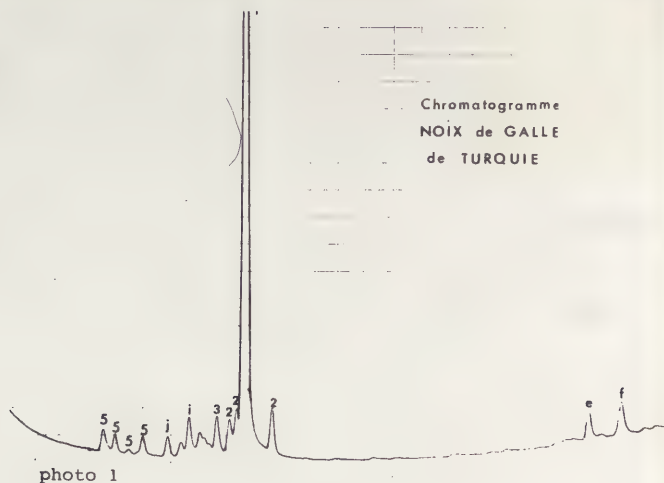
X. ACIDE BREVIFOLIN  
CARBOXYLIQUE

XI. ACIDE VALONEAIQUE DILACTONE

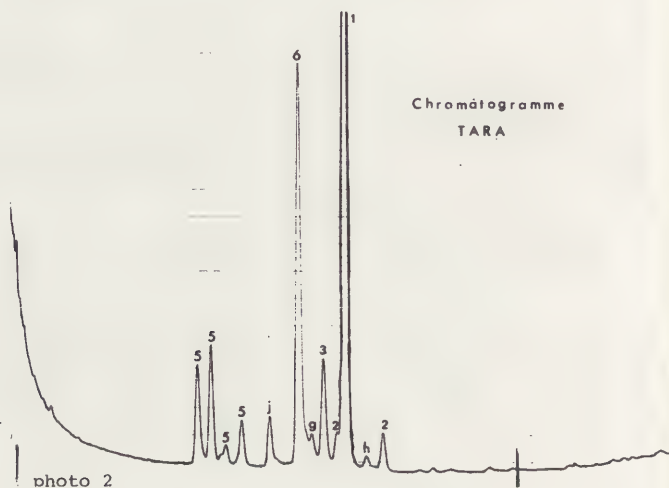


75/15/12-14

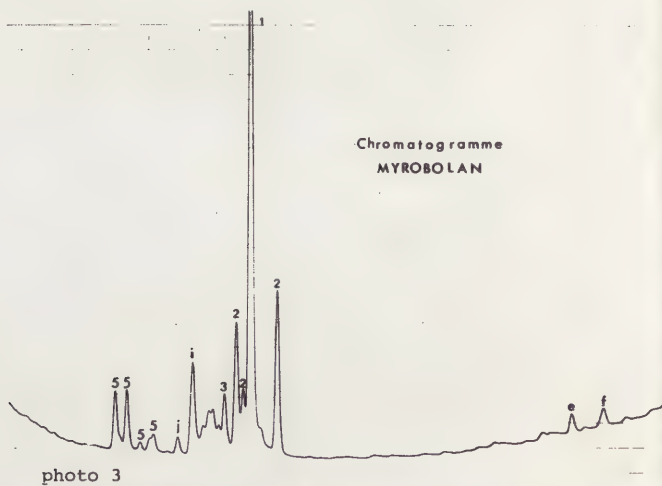
Chromatogramme  
NOIX de GALLE  
de TURQUIE



Chromatogramme  
TARA



Chromatogramme  
MYROBOLAN



75/15/12-15

Chromatogramme  
ALGAROBILLES

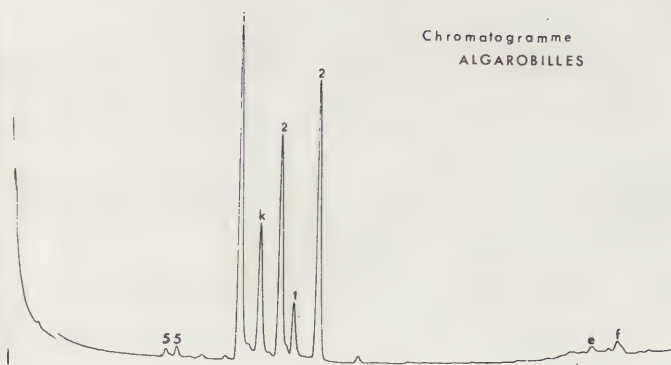


photo 4

Chromatogramme  
VALONNEES

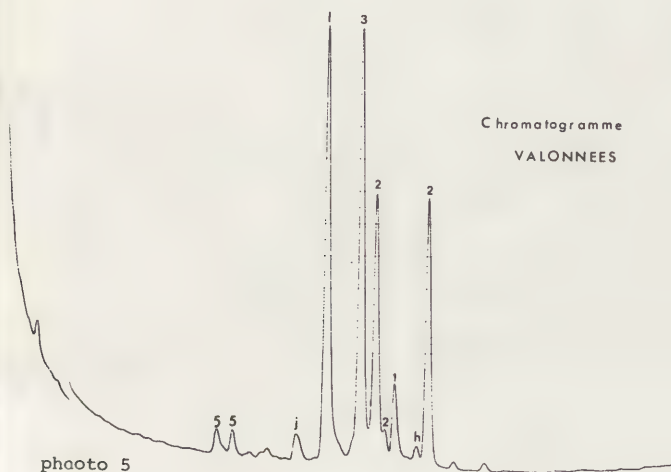


photo 5

Chromatogramme  
ENCRE de JERUSALEM

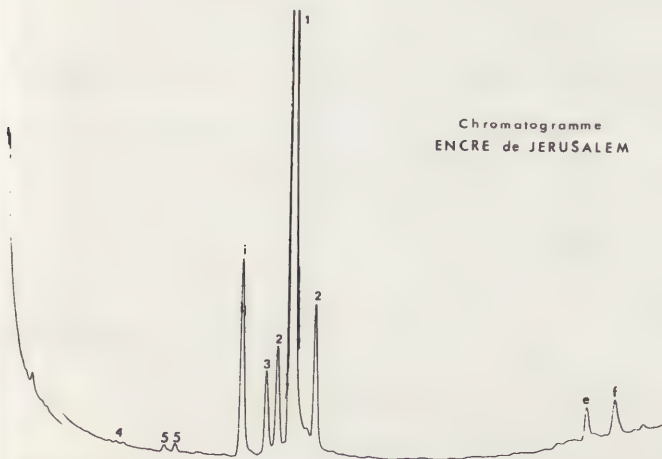
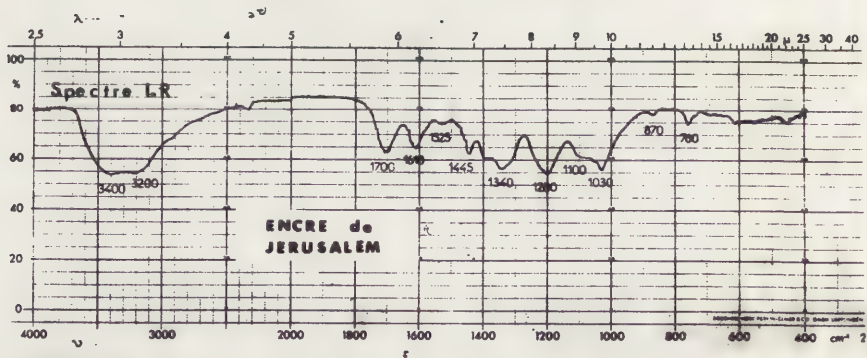
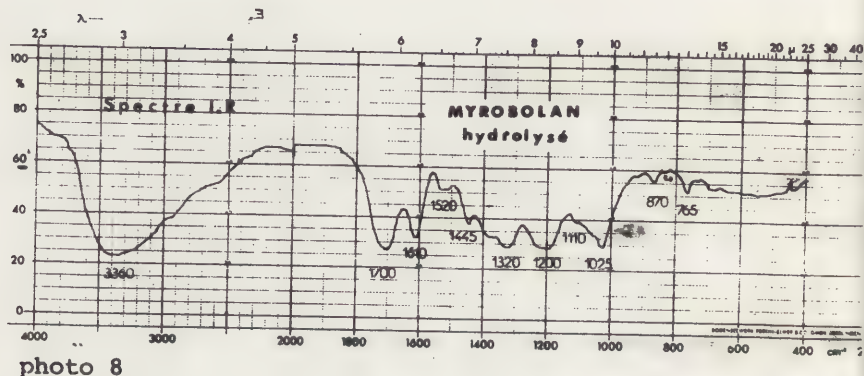
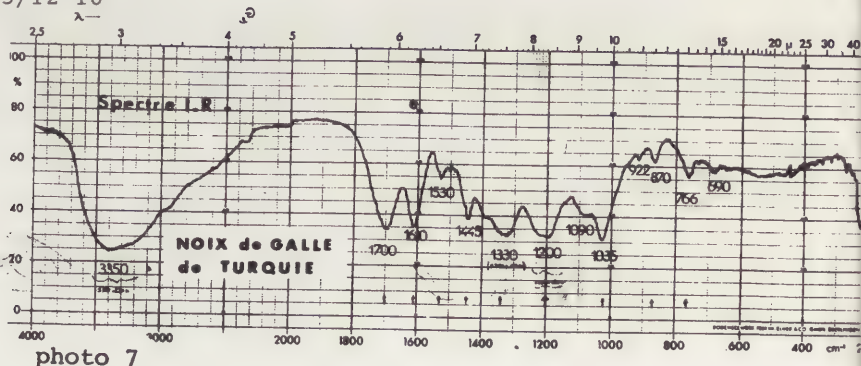


photo 6

75/15/12-16



RESTORATION OF PAPER WITH PAPER PULP CONTAINING POLYVINYL  
ALCOHOL FIBRES

Ju.P. Nyuksha, M.G. Blank and M.E. Saltykov-Shchedrin

State Public Library  
Leningrad  
USSR

In Book hygiene and restoration department of M.E. Saltykov-Shchedrin State Public Library in Leningrad a new method of paper restoration and an apparatus for its realization are created. The method consists in the use of strongly diluted paper pulp containing polyvinyl alcohol fibres in the composition. The paper made of cotton fibres and polyvinyl alcohol was tested after exposition to different unfavourable conditions: heat, fluctuations of temperature and humidity, freezing, atmosphere of  $\text{SO}_2$ , light. It is determined that the stability of the studied paper is higher than the stability of the paper containing only cotton fibres. The calculation of the paper durability is carried out on the basis of kinetic theory of strength.

From the beginning of the fifties Book hygiene and restoration department of M.E. Saltykov-Shchedrin State Public Library in Leningrad developes and improves by all possible way the technical methods of resto-



ration and conservation of library stocks. The application of technical equipment gives a chance to find the most perfect methods for polymer introduction into the paper being restored. The method of paper sheets restoration with paper pulp meets all modern demands.

In contrast to the hand-made restoration with fibrous mass of high concentration State Public Library brought forward in 1956 the use of strongly diluted paper pulp for automatic reproduction of destroyed sheet configuration. The new method consists in filtering of strongly diluted paper pulp under the action of vacuum through the wire cloth where the destroyed sheets are placed.

The primary role in the technological process belongs to the construction of the apparatus; it ensures the high quality of manufactured article and the great productivity of labour. The second element of technology is the right composition of paper pulp. The composition must meet all technological requirements and ensure the durability of a sheet. For many years the laboratory of State Public Library has been working in these two directions: designing of apparatus and improvement of paper pulp composition. The Library has already the mechanized production line for mass restoration with paper pulp.

The technological process consists in the following. As a preliminary the destroyed parts without text are moved off from the sheets. The sheets are sustained in water heated to  $50-80^{\circ}\text{C}$ . Then they are placed on the wire cloth measuring  $0,45 \text{ m}^2$  and are fastened with holders. Cotton halfstuff of Shopper-Riegler freeness  $45^{\circ}$  is mixed in the mixer with the adhesive and measured off according to the calculation on the basis of the mass of paper per  $1 \text{ m}^2$ . The paper pulp is strongly diluted with water and is pumped over to the mould. After moulding the material is wringed out in the press between the wire clothes and the felts to 40% dryness. The further drying is carried out on the heated surface of the rolling drum at  $t^{\circ} 85-90^{\circ}\text{C}$ . The dry sheets are cut and sorted out.

For a long time the different polymer compounds - suspensions and colloid solutions - served as adhesives for paper pulp. In this case only negligible part of adhesives precipitated on the fibres, the rest (more than 50%) was carried away with scouring water, fell out on the apparatus. The preliminary precipitation of adhesive did not ensure the strong and safe joint between the new and the old parts of the sheet.

The use of polymer fibres in the paper composition turned out a successfull solution of this problem.

We propose to employ for this purpose polyvinyl alcohol fibres which are hydrophilic, thermohydroplastic and have the affinity to cellulose fibres. All these properties ensured the high strength of joint and good mechanical indices of the new part of a sheet. The optimum version was the use of polyvinyl alcohol fibres in cotton halfstuff (10% of air-dry fibre mass).

100% retention of polyvinyl alcohol fibres in the paper pulp prevents the obstruction of the apparatus. The presence of polyvinyl alcohol fibres helps to avoid the difference in the shrinkage of two kinds of paper being joined. During drying at high temperature the swollen polymer fibres are dissolved and are joined firmly with the cotton fibres and with the destroyed parts of sheets forming fibre-to fibre bonds. The characteristic of the paper with polyvinyl alcohol in comparison with the paper without polymer is showed in Table I.

The paper made of cotton fibres containing polyvinyl alcohol was thoroughly tested to age resistance. For evaluation of durability of the paper the method of heat-aging at 100°C is used usually. But for the paper with polymer this method may give the distorted results. Long heating gives rise not only to the destruction of intra- and intermolecular bonds of cel-



Table I

Characteristics of paper	Test data for paper	
	without PVA fibres	with 10 % of PVA fibres
Mass of 1 m <sup>2</sup> , g	53	53
Thickness, cm x 10 <sup>-3</sup>	12,6	13,6
Folding strength, number of folds	300	1400
Breaking strength, N	22,6	51
Zero-span breaking strength, N	39,2	39,2
Bonding strength, N/cm <sup>2</sup>	0,98	15,7
Elongation, %	2,8	5,8
Zero-weight module of displacement, N/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>6</sup>	0,055	0,11
Tearing strength, N	0,77	0,73
Wear resistance, %	0	32,8
Humidity, %	5,5	5,5
Capillary rise, mm	24,2	20,2
pH of water extract	6,4	6,45
Whiteness, %	66,6	64,7

lulose and synthetic polymers used as adhesives but its structurization as well which even prevails in the initial period of heat-aging.

This phenomenon may be observed on the specimens of paper containing PVA and aged according to TAPPI standards during 504 hours (Fig.I). Every 72 hours folding strength ( $N_b$ ), bonding strength ( $F$ ), zero-weight module of displacement ( $G_0$ ), capillary rise ( $H$ ) were determined.

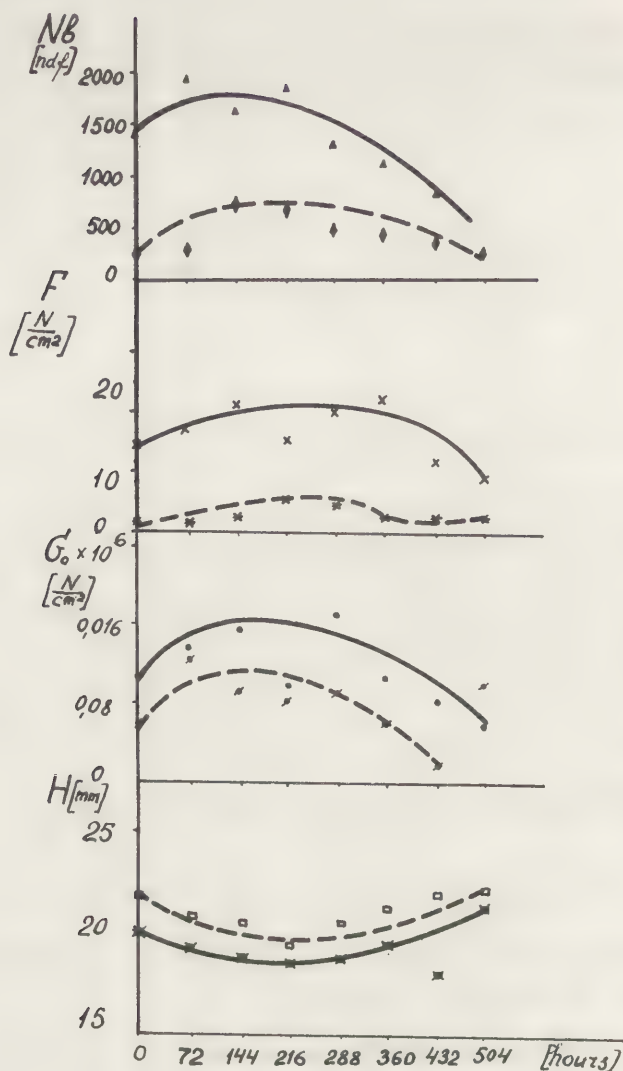


Fig. I The changing of the properties of the paper with PVA and without polymer during heating.

- folding strength, - bonding strength,
- zero-weight module of displacement,
- capillary rise.

— cotton paper with PVA, --- cotton paper.

Between 144 and 360 hours of heat-aging the curves of mechanical properties always had the maximum and the curves of capillary rise had the minimum. This is the evidence of the encrease of fibre-to-fibre bonds in the first period of heating and of its destruction in the second period. At the close of the heat-aging the absolute values of mechanical strength of paper with polymer was higher then that of paper containing only cotton fibres.

It follows from the results of heat-aging that the paper with polyvinyl alcohol is thermostable enough but it is difficult to judge of accordance of this test with natural aging.

The imitation of the influence of environment which the paper is experiences during storage but with more intensity proved to be an aknowledged method for evaluation of paper durability. The exposition of the paper specimens in sulphur dioxide reproduces the injurious influence of polluted atmosphere of industrial towns and results in hydrolitic desintegration of cellulose chain. The exposition of paper specimens in atmosphere of  $\text{SO}_2$  was carried out at 0,03 g per  $\text{m}^3$ .

When the paper is exposed to repeated changes of temperature and humidity its internal stresses increase and decrease repeatedly. This affects the integrity of

75/15/13-8

mechanical structure of the paper. In our experiments the specimens were exposed to 9 different conditions of temperature and humidity in the climate chamber "Faetron": rH changed from 0 to 100%, temperature from 0 to 90°C.

Freezing causes the loosening of the structure and the break of cellulose chains. Its action was observed on the paper exposed to temperature -18°C in the refrigerating chamber.

The influence of light results in formation of additional bonds in polymers, the degree of cristallinity changes, the oxidation reactions, isomerisation and hydrolysis are intensified. The studied paper was subjected to the action of ultraviolet light under the lamp PRK-2 (238-398mcm). The results of these tests are given in Table 2.

Table 2

Kind of paper	Retention of paper strength after exposition (folding strength, %)								
	in atmo- sphere with SO <sub>2</sub>	in chamber "Faetron"	in refrige- rating chamber			under the lamp PRK-2			
	time of exposition, hours								
	2000	350	150	300	450	3	6	9	
made of cotton fibres	100	60	100	85	85	50	14	7	
made of cotton + PVA	100	144	103	96	110	50	16	11	



The results of tests showed that polyvinyl alcohol presented in the paper served as a good protection of cotton fibres from unfavourable influence of heat,  $\text{SO}_2$ , fluctuations of the temperature and humidity, from low temperature. The action of light on paper is extremely destructive and it scarcely reproduces the natural aging. The light causes the sharp deterioration of the properties of paper made of cotton fibres though it is known to be very durable. The used methods of paper testing take too much time and do not give any clear correlations between paper aging in natural and artificial conditions.

It is known that the influence of mechanical load may be regarded as one more variety of artificial aging. We studied paper durability under load using the kinetic theory of strength which is based on the dependence of material's "life" on internal stresses and temperature. Our experiments showed that accelerated aging under load may be carried out on the folding tester at 4-5 different loads. In this case the number of double folds serves as the measure of paper durability. For calculation of activation energy the measurement of paper bending stiffness was carried out on the tester JBI-I. The calculations showed that the value of activation energy of the studied paper with polymer

75/15/13-10

under load equated with influence which the paper experienced during storage and using is more than the paper without polymer has. The durability of paper with polyvinyl alcohol under load will be approximately 1400 years and the durability of paper without polymer will be about 125 years.

So, the paper with polyvinyl alcohol has good stability and durability and can be recommended for the restoration of materials of any value.

THE CONSERVATION OF THE ATLAS-INCUNABULA OF FRANCESCO  
BERLINGHIERI'S 'THE GEOGRAPHY' BY MEANS OF PULP-FILLING  
APPARATUS

Endel Valk-Falk

Scientific Library  
Tartu State University  
USSR

In every republic there is its own national centre of conservation and restoration of works of art which operates in close collaboration with the All-Union central laboratories.

In Estonia which is the smallest republic of the Soviet Union there is the centre of restoration of paper and books at the Scientific Library of the Tartu State University which is one of the oldest higher educational establishments in our country.

In the stock of three million books the atlas-incunabula "The Geography" by Francesco Berlinghieri printed by Nicolo Todescho in 1480 in Florence takes a particular place at the Scientific Library of the Tartu State University. The atlas was printed in honour of Duke Federigo Durbino. The sheets of the atlas are covered in the technique of copper plate engraving. About the year of 1470 in Italy this technique became independent art thanks to the participation of the prominent painters of that time in it.

The atlas - the improved edition of "The Geography" by C. Ptolemy - was published by the well-known ancient Greek scientist, whose works were also of great importance for the development of astronomy and geography. "The Geography" by C. Ptolemy gives a good systematized survey of ancient geographical knowledge. The treatise has the supplement consisting of one general and twenty-six special maps of the earthly surface.

The atlas by F. Berlinghieri consists of thirty-one maps (twenty-seven ones by C. Ptolemy + the new ones).

It had exceptionally great practical importance for navigation and determination of geographical co-ordinates.

The incunabula by F. Berlinghieri has been gifted to our university in 1880 already. It consists of forty-four and a half maps and is under the fourth number among the incunabulas in the Department of Manuscripts and Rare Books of the Scientific Library of the Tartu State University. In our opinion this atlas has been completed from three different copies which have the same reprints of engraver's plates.

Our complete set of the maps of the atlas "The Geography" consists of twenty-nine different ones (except "MAPPAMUNDI" and "TABULA TERTIA DI LIBYA") but many of them consist of two or three copies.

All the maps had been binded and they had half-leather bindings, typical of the 19th century. The decorative paper, used for this purpose, was made by hand in the technique of splashing. The title-page, the manuscript from the 19th century, was written in iron-gall inks on the first fly-leaf and it ran as followed:

#### Geographia

de Francesco Berlinghieri Fiorentino  
in terza rima et lingua toscana con le  
sue tavole secondo la Geographia di Ptolomeo

On the back side of the first map "TABULA PRIMA DE EUROPA" there is the description of the content of the atlas written in Gothic type in iron-gall inks.

All the maps were measured before restoration. The dimensions of the maps were compared with the ones of the other complete set of the atlas kept at the Helsinki University Library. Many maps have slight differences of two or three millimetres which depend on the technology of



intaglio print and duplication of wet maps on a thick paper base. The average dimensions of the unfolded maps were 378x581 mm.

All the maps have been coloured by hand. According to Nordenskiöld's data "TABULAE NOVELLE" are the first printed maps from the point of view of modern cartography: our complete set of the maps belongs to the first edition published during the period of 1478 up to 1480. The blank recto of the page and the absence of the register and the colophon of the printer Nicolo Todescho serve as criteria for the above-mentioned fact.

The ownership of the atlas by many different owners in different conditions in the course of five centuries has obviously affected the preservation of the paper.

The considerable destructions which the atlas has undergone in due course are as follows:

1. The biological damages - the influence of fungi on the upper part of the binding.
2. The strong influence of some pigments of copper and the process of darkening of paper from the paste containing copper.
3. The mechanical damages in the process of the usage.
4. pH - 6.3

Many sheets were extracted from the binding and distorted because of the roughly pasted patches on them. All the sheets of the original were duplicated to thick paper.

The atlas needed restoring in order to prolong the term of its preservation.

Before starting its conservation we carried out

historical-artistic and biological-chemical investigations. In the process of the investigations we discovered five different watermarks of the paper mills of Italy from the second half of the 15th century on the originals and the duplicates of them. The four different watermarks on the paper of the maps are as follows:

- the tongs - Rome, 1454-1468
- the hat (in two variants) - Florence, 1465-1476
- the circle - a hardly noticeable watermark
- the letter - with no definite date
- the horn - Florence, 1364. It is the watermark in addition to the two above-mentioned ones which is on the sheets of the duplicates.

The pigment and the binding substances of the coloured painting and the texts of the manuscripts were defined with the help of physical-chemical analyses in the laboratories of chemistry and biology. The paper of the maps was investigated under direct and reflect light using magnifying lens.

The colours for spectrographic analysis were as followed:

1. /T:/ NOVELLA ITALIA - the dark-brown pigment
2. TABULA SEXTA DE ASIA - the brown pigment
3. TABULA SEPTIMA DE ASIA - the brown pigment
4. TABULA PRIMA D EVROPA - the blue pigment
5. TABULA DI LIBYA SECONDA - the green pigment
6. GALLIA NOVELLA - the lilac plant-colour
7. and the paste used for the duplication.

The spectral analysis confirmed us that

The first pigment consisted of Cu.Fe (1:1) and microcomponents Ca, Mg, Al.

The second pigment consisted of Cu.Sn (1:2) and microcomponents Ca, Mg, Al.

The third pigment consisted of Cu.Fe (1:1) and Co, Mg, Al.

The fourth pigment consisted of Cu. Co, Mg, Fe.

The fifth pigment consisted of Cu, Al, Fe, Ca, Ha, Pl, Mg, Ni.

The sixth one is the plant-colour consisting of microcomponents Al, Fe, Co, Mn, Pb, Mg.

The paste consisted of Ca, Mg, Cu and Fe.

Having analysed the biological factors of the destructions the method and chemicals for disinfection of the atlas were chosen.

After the thorough discussion and consultation with the colleagues from the Vilnius and Helsinki Universities and the experts from the Hermitage and the State Central Art and Scientific-Restoration Workshops in the name of Academician M.E. Grabar the decision of the committee of restoration ran as followed:

1. Exclude all the chemical and strong physical influences during the conservation of the atlas-incunabula of Francesco Berlinghieri's "The Geography".

2. Use only the methods which have proved its value in practice during restoration work long ago.

3. Remove all the patches and relieve the covered texts on the binding.

4. Bind single sheets with the help of additional two-fold slips. This way of binding enables to make every sheet of the atlas entirely visible.

5. Confine its restoration to the restorers with high category.



E. Varep and E. Brik the Candidates of Geographical Sciences took part in the restoration in the capacity of consultants.

After the thorough preparation and the application of the method for drawings of intaglio, the individual method of restoration was chosen and it depended on the following facts:

- a) the peculiarities of intaglio,
- b) the nature of the damages,
- c) the aesthetic aim of the restoration.

Regardless of the prolonged preparation all the time we experienced so-called "a restorer's trepidation" which is a good symptom of responsibility in a case of the restoration of the remarkable work of the Italian print from the 15th century.

After the thorough examination of every sheet of the atlas its state was entered into the minutes, it was photographed and the slides were made up to the period of its conservation in the process and after the restoration of the atlas.

It was followed by the test of waterproofness of the ink of the text and the pigments of the coloured painting.

It was necessary for the restoration of the maps of the atlas to extract all the sheets of the one from the book. The filthy surface and the rough patches were removed from the sheets of the binding. The duplicate was glued with the dark coarse paste, the stripes of which could be seen on the surface of the engravings. The green-coloured parts which meant seas and rivers were extensively destructed. Harmful pigments for joining copper caused destructions of the paper.

The duplication was removed from the maps in order



to decolorize its extensive yellowing and stains of fungi. The old brown paste was removed. A thin shading of raspberry plant-colours was done with the method of lamination with the help of 1.5-3 per cent of acetyl cellulose, dissolved in acetone. The best results of shading were achieved with the help of diacetate which has the lowest content of combined acetic acid, only 53 per cent. The durability of the paper improved by means of cold lamination.

The sheets of the atlas were cleaned with a brush of squirrel's fur. The more dirty parts of the sheets were cleaned with great care with sterile hygroscopic cotton wool wetted in distilled water.

The duplicated sheets of the maps were washed properly in a way of putting them into warm water. The specific stains needed chemical cleaning. First they were bleached locally with chloramin B, made in the Soviet Union, and then washed with distilled water.

Because of the effect of the pigment of copper some parts of the sheets of the atlas broke or had deep ruptures.

In order to restore these parts some contact copies from the duplicated maps of the atlas were made with the help of Xerox apparatus "PYLORYS". The copies were made of old ragpaper, the structure of which coincided with the one of the paper under the restoration.

All the extinct texts written in iron-gall inks were restored with the help of 0,5 per cent tannin and fixed to the surface with gelatine sizing.

The sheets damaged by fungi were restored by means of ragpaper pulp-filling apparatus PVA-3.

The apparatus PVA-3 is made by the Experimental Workshop of the Tartu State University in close collaboration with the restorers of the Scientific Library of the Tartu State University.

The method of using the pulp-filling apparatus had been introduced into practice of conservation in 1962 already. The unified variant of the pulp-filling apparatus was projected for restoration of manuscripts, pieces of graphic art and unique polychromatic printed materials.

For the restoration by means of pulp-filling apparatus the pigments, which do not dissolve in water, were beforehand fixed with 0.5-1 per cent gelatine, but plant-colours with acetyl cellulose.

The method of filling a sheet with paper-pulp is based on the principle of making of hand-made paper. With the help of paper-pulp of harmless fibre and binding substances chosen according to one's wish one can manage to connect an additional part with a basic sheet in a simple way of gradual stratification of fibres to the holes of the sheet of the paper under the restoration. The transition will be very close and it does not need additional strengthening. The paper pulp was made with the help of a mill of textile material. Before its usage the paper pulp was well diluted with water till getting the necessary consistence.

The apparatus PVA-3 was used for pulp-filling. The wetted maps were placed to a kapron net with the printed surfaces toward the inner sides of the apparatus.

The apparatus closed - the sheet under the restoration is pressed to the surface of the net with the help of perforated aluminium plates as a result of which the paper does not move in the time of filling it with water. Then the apparatus was filled with water together with the necessary quantity of the paper pulp. The suction pump was stopped and the plates were removed.

The water with the fibres swooped down on the parts

having presented less resistance and all the fibres of the paper pulps accumulated into the parts of the maps under the restoration.

After that the maps on the net were put to filter paper, then covered with textile material, filter paper and a hard plate and it was wrung out in a flat press. After the pressing, having lasted two or three minutes, the wet sheets of the filter paper were changed with the dry ones.

The paper pulp was made with such a calculation that it would cover the reverse side of the original with a thin stratum in order to fix the spongy parts of the mouldered sheet.

Before the final drying of the maps the sizing of 0.5 per cent solution of saturated gelatine was made.

The ragpaper pulp was beforehand shaded with plant-colours as a result of which the exceptional resemblance between the main and the additional parts of the sheet was obtained.

The Department of Restoration of the Tartu State University has worked out the method which allows to fill all the holes of the sheets in the process of filling during twenty or thirty seconds. The quality of work and the productivity of labour were raised.

In a case of the similar damages in the book-block on a large scale it is possible to mill and colour the large quantity of the paper pulp previously and fill the paper with it in a short time and get the qualitative results.

Those parts which had no heavy mechanical and biological damages were duplicated to their long-fibrous restoration paper made in the Soviet Union. After the conservation with the method of pulp-filling and trans-



75/15/14-10

ference to the old restored base, the sheet of the atlas was kept between layers of thick felt under light pressing.

The above-mentioned method of restoration cannot be considered to be the universal one. Every paper or a drawing needs a special approach and an appropriate method of restoration. However one can say with certainty that the method of pulp-filling has proved its value and it has given the best results.

After the restoration of the paper and covering its surface with glue, the broken parts ought to be restored on the maps. From the point of view of aesthetics one had to choose the pigments which would coincide with the original ones and have no harmful effects on paper.

The coloration of the paper was done with Talens's watercolours "Rembrandt" and the ones from the Leningrad factory "Krasny Khudozhnik".

After having consulted with the other libraries - the owners of the atlas - we decided to strengthen the binding of the maps with the help of the textile fabrics and to bind them all over again in the shape of an atlas.

The restoration of the atlas was committed to the highly-skilled specialists.

After the tedious and long-term work all the holes of the sheets and the uneven ruptures were filled with paper-pulp with the qualities and the colour, guaranteeing its preservation for a long time.



## TECHNIQUE ET CONSERVATION DES RELIURES GRÉCO-SLAVES

Endel Valk-Falk

Bibliothèque scientifique  
Université de Tartou  
URSS

La fondation du Collège des Jésuites et de l'université (Academia Gustaviana) dans les années trente du XVII<sup>e</sup> siècle a fait naître des traditions bibliothécaires à Tartou.

Aujourd'hui les collections de livres de la bibliothèque Scientifique de l'Université de Tartou comptent plus de 3,2 millions de livres dont les plus vieux appartiennent au XIII<sup>e</sup> s. 53% de livres de XIII-XVIII ss. ont des reliures en cuir. Les reliures des manuscrits et des incunables ont une grande valeur artistique et historique. D'abord c'étaient des relieurs qui s'occupaient de la réparation de vieilles reliures, mais la qualité de leur travail ne répondaient pas souvent aux exigences du temps. A la fin des années cinquante on a organisé la section de l'hygiène et de la restauration près la Bibliothèque Scientifique de l'université de Tartou. Cette section se basait sur les traditions nationales estoniennes.

Des jeunes spécialistes sortant de l'école des arts de Tartou et de l'Institut des Arts de Tallinn sont entrés dans cette section. Ils ont commencé à étudier systématiquement les causes des maladies et des méthodes de la restauration de vieilles reliures.

Plusieurs ateliers de restauration ont obtenu des succès à la conservation du papier et du parchemin, mais la restauration des reliures de cuir reste toujours peu étudiée. Il est à noter deux défauts importants dans la

restauration des reliures: 1) on ne prend pas en considération des particularités du style de la reliure, on "répare" toutes les reliures de la même façon qu'on possède le mieux, 2) pour restaurer des reliures aux ais de bois couverts de cuir on emploie des matières de cuir dont les doubles ne correspondent pas à l'ancienne méthode du tannage et, par conséquent, ne s'unissent pas aux reliures primitives. Aussi remplace - on de vieux ais de bois par les couvertures de carton. La section de l'hygiène et de la restauration de la bibliothèque Scientifique de Tartou a refusé ses plans primordiaux - conservation totale des livres sans recherches scientifiques préalables et a organisé son travail par deux étapes:

- 1) la conservation et l'adoucissement des reliures de toutes les collections de la bibliothèque;
- 2) la restauration des reliures rares sur la base scientifique en collaboration avec des biologistes, des chimistes et des critiques d'art. C'est l'atelier de reliure subordonné à la section de l'hygiène et de la restauration qui relie des revues et des livres contemporains. Le travail ainsi organisé donne la possibilité d'utiliser des spécialistes d'une manière la plus efficace et de travailler systématiquement avec des collections pour satisfaire les besoins quotidiens des lecteurs.

Le but principal de la conservation des reliures en cuir de cesser le processus de destruction de la reliure et coller des détails détachés sans ajouter de nouvelles matières. On emploie souvent des moyens d'amolissement des reliures en cuir élaborés par le Musée Britannique et par la Bibliothèque Lénine. D'après notre expérience, une ouvrière peut nettoyer et amolir 20-25 milles livres par an.

La restauration de la reliure unique est une tâche plus compliquée. Pour comprendre mieux des différentes méthodes de reliure, il ne suffit pas d'analyser un seul livre, il faut étudier plus profondément l'histoire du livre de l'époque donnée.

Dans notre section l'étude et la restauration des reliures uniques se fait par des collections séparées ou par des méthodes identiques de la reliure (par exemple, des livres allemands de la I moitié du XVI s. etc.). L'organisation pareille du travail nous permet d'étudier mieux les procédés employés à l'époque dans la région concrète du monde.

Les dernières années nous avons eu un problème très difficile, mais intéressant - restauration des reliures uniques en cuir des manuscrits du monastère Pskov-Petchora qui appartiennent aujourd'hui à la collection des livres rares de la Bibliothèque Scientifique de Tartou. Cette collection compte près de 80 manuscrits du XIV-XVII ss. et elle se distingue par les particularités de reliure peu connues. Certains savants tels que P.Simoni, P.Adam, H.Ibscher, B.Regemorter et autres ont étudié l'ancienne technique de couture au point de schainette. La couture au point de chaînette a été répandue en Grèce et au sud de la Russie. On l'employait en Russie jusqu'au XIX s. pour relier les livres d'église (les livres aux caractères de civilité avaient des reliures occidentales).

En étudiant la technique greco-slave de la reliure nous avons travaillé aux fonds de la Bibliothèque Publique de Léninegrad et de la Bibliothèque de l'Académie des Sciences où sont largement présentées des reliures aux ais de bois dès le X s. (dans la Bibliothèque Publique les mss № 57, 58, 95, 101, 108, 113, 115, 118, 245, 511,



627,643,663,1666; dans la Bibliothèque de l'Académie des Sciences, les mss N<sup>o</sup> 2,7,11,57,76,67,95,116,156, 214,224,232,509,512,538,643,801). L'étude des reliures grecques nous a fait retrouver des détails propres aux reliures coptes: les reliures coptes avaient des ais en papyrus. Etant faits de collage de papyrus, les ais des reliures coptes tout comme les ais de bois des reliures greco-slaves avaient des rainures au bord sous l'influence de la technique égyptienne de la reliure. Au cours de la restauration de notre collection nous avons eu quelques problèmes à résoudre:

- 1) comment attacher le volume aux ais de bois,
- 2) comment restaurer la composition des livres qui n'avaient pas de l'ancienne couverture de cuir,
- 3) d'après les files des tranchefiles déterminer le nombre des cahiers manquants.

Les livres du XIV-XVII ss. de la collection du monastère Pskov-Petchora étaient très usés. Les feuilles étaient couvertes de tâches de cire, des ais des reliures étaient cassés. Nous avons attentivement analysé tous les procédés de l'ancien maître puisque toutes les particularités de la reliure sont très bien vues au cours de la restauration.

Avant de commencer à restaurer de vieilles feuilles des livres, il fallait noter dans les procès-verbaux toutes les particularités de chaque reliure: couture des cahiers séparés, des tranchefiles, attaches du bloc du volume aux ais de bois etc. Toutes les reliures ont été photographiées avant la restauration, au cours et après la restauration.

On a fait des analyses biologiques et chimiques des endommagements et des capacités hydrofuges des



pigments.

On a étudié l'histoire du monastère pour comparer les éléments des ornements et des caractères. Les cadastres composés à la fin du XVI s. montrent que le monastère avait en possession de vastes propriétés foncières et était le plus riche monastère de la région de Pskov. Dans les galeries souterraines du monastère on a trouvé des pierres tombales de la céramique ornées de reliefs et d'épigraphes, plusieurs poteries et articles forgés.

Le livre ménage composé au monastère en de 1586 - -1587 fait aussi l'idée des richesses de livre dont la plupart se trouve aujourd'hui dans la Bibliothèque Scientifique de Tartou. Bien qu'il n'y ait aucun témoignage écrit de la reliure, des détails et des procédés identiques prouvent la provenance locale des reliures en cuir. Cornélius lui-même, supérieur du monastère Pskov-Petchora (1529-1570), a appris à tracer des caractères par la plume d'oie et à orner des manuscrits de l'argent et du vermillon.

Au cours de la restauration nous avons décollé des papiers de fantaisie, ont copié des filigranes pour déterminer le lieu et le temps de la fabrication du papier. Après la conservation du papier à l'aide du coulage de la masse de papier nous avons collé des papiers de fantaisie. La restauration des manuscrits du monastère Pskov-Petchora nous a fait connaître la technique greco-russe de la reliure ce qui permet de résumer des détails caractéristiques de la reliure russe des XIV-XVII ss. Il est à noter les suivantes:

- 1) les ais aux rainures, d'une pièce de bouleau ou de tilleul:a) une rainure sur les trois côtés extérieurs

de l'ais, <sup>sur</sup>

- b) une rainure <sup>sur</sup> trois côtés de l'ais s'arrête à une petite distance du coin et se termine en forme de fourche,
- 2) les ais des reliures ont les mêmes dimensions que le bloc du volume,
- 3) les entailles dans le dos des cahiers sont en forme de triangle rectangle,
- 4) la couture au point de chaînette: le fil, en quittant l'intérieur du cahier, fait à chaque entaille une boucle à l'extérieur du cahier en revenant sous le fil au cahier précédent,
- 5) la couture en un mouvement de va-et-vient est caractéristique pour cette collection: les deux moitiés du volume se relient entre elles à l'intérieur du bloc,
- 6) les attaches s'incrudent à l'intérieur des ais aux rainures horizontales,
- 7) la couverture de cuir est collée sur le dos du bloc; elle a les mêmes dimensions que le bloc, mais ne couvre que la troisième partie de l'ais,
- 8) les tranches du livre sont naturelles,
- 9) les tranchefiles sont sur une base de deux ficelles, elles dépassent la hauteur de la reliure et sont fixées sur le bord de l'ais,
- 10) les ais des reliures sont couverts de peau tannée et garnis de petits fers,
- 11) le dos est sans nerfs
- 12) les fermoirs de cuir sont attachés, par leurs trois extrémités à la face de l'intérieur de l'ais inférieur en le traversant par des trous; de l'autre côté - un bouton en métal qui se trouve dans une rainure de l'ais supérieur et auquel s'attache un

anneau de cuivre de la lanière,

- 13) les reliures greco-slaves ont aux coins des ornements de laiton en forme d'amande.

Deux variantes de décorations étaient les plus répandues:

I. Les ais de bois aux rainures sur les bords, la couture au point de chaînette: le plat de l'ais est divisé au moyen de filets, doubles ou triples; ces filets forment un cadre dont le centre est divisé à son tour au moyen de diagonales et d'obliques en losanges. De petits fers garnissent ces losanges.

II. Les ais de bois au profil, la couture au point de chaînette: le plat de l'ais est orné de cadres concentriques, il y en a deux, parfois même trois; les décorations de l'ais inférieur et supérieur sont toujours différentes.

L'analyse détaillée des reliures conservées, des procédés employés par les maîtres de reliure donne la possibilité d'étudier les compositions générales des reliures de cuir et de déterminer le nombre des cahiers manquants d'après les tranchefiles.

Les manuscrits et leurs reliures ont une grande valeur artistique et historique. Le rôle de la reliure pour la conservation du livre rare est très important. La reliure a conservé pour la science plusieurs chefs d'oeuvres littéraires.

Au cours de la restauration il est nécessaire de laisser intactes les plus petites particularités des reliures, des procédés originaux, pour ne pas violer la composition générale du livre. En conservant de vieilles reliures uniques nous conservons des exemples de l'art original.

Роль переплёта для сохранности старой книги исключительно важна, он представляет также большую художественную и историческую ценность. В процессе консервации греко-славянских переплётов XV-XVII в. (коллекция Псково-Печёрского монастыря) реставраторы Научной библиотеки Тартуского госуниверситета отмечали ряд особенностей в переплетении: дощатые переплеты имеют желобки на краях досок, выёмки тетрадей имеют вид треугольника, шитьё тетрадей "на цепочку" в двух направлениях — обе половины блока связываются между собой в середине книги. Доски покрыты красnodубной кожей и украшены штемпелями, спинка без нервов. Застёжки кожаные, закреплены на металлические гвозди, находившиеся в желобке на переднем крае доски. Композиция переплётов состоит из ромбов, верхняя и нижняя доска имеют всегда разные композиции.



ÉTUDE DES CAUSES DE L'APPARITION DE LA TRANSPARENCE DES  
PARCHEMINS AU COURS D'UN CERTAIN NOMBRE DE TRAVAUX DE  
RESTAURATION

M.V. Jussoupova

URSS

Comme on sait l'adoucissement et le redressement des parchemins représentent un problème compliqué, la résolution duquel attire l'attention de plusieurs chercheurs et restaurateurs. Les compositions recommandées pour l'adoucissement sont diverses.

Les plus répandues sont des émulsions-spermatiques (1,2), stéarique (3), ricinée (4), de lanoline (6), d'oeuf (3,4). Le traitement par émulsions récompense dans une certaine mesure la perte des substances grasses perdues par parchemin au cours du vieillissement naturel ou de la conservation dans les conditions défavorables. Mais l'emploi des émulsions est limité parce que ce n'est pas toujours elles assurent l'effet de l'adoucissement; parfois, à cause de la difficulté de la dosage, le parchemin devient gluant et transparent.

Les études et les essais pratiques ont montré qu'il faut effectuer l'adoucissement et le redressement des parchemins en utilisant l'eau et les solutions contenant de l'eau (1,7-10). On connaît en particulier les solutions glycinées, d'acétate potassium, de gélatine ou on ajoute une petite quantité du spermaceti dans la

solution organique (1).

Mais les solutions les plus connues et employées sont celles d'alcool et d'eau de l'urée (2), ainsi que la méthode d'adoucissement par l'eau (1,4,8-10). Si on utilise l'urée le parchemin est mouillé par l'eau ou il est placé pour un certain temps dans la solution de 5-10%, ensuite il est séché et pressé en même temps dans le papier paraffiné; après avoir séché partiellement il est recommandé le traitement supplémentaire par une suspension d'alcool et de benzol du spérmaceti (2). Dans le cas du mouillage par l'eau une feuille déformée du parchemin ou un block cimenté sont tenus un certain moment entre les feuilles mouillées du papier filtrant. Le mouillage du papier est fait par une étoffe mouillée par l'eau ou par l'alcool d'éthyle de 50% (1; 10). Le parchemin ramolli est séché aussi sous la presse. Comme couche intermédiaire on utilise le papier filtrant ou le drap qu'on change de temps en temps.

Mais les méthodes d'adoucissement avec l'emploi de l'urée et de l'eau ne sont pas universelles parce qu'elles n'excluent pas l'augmentation du niveau de la transparence après la restauration, parfois même cela amène l'altération de l'apparence du parchemin. Pour éviter les causes de ces faits indésirables on a effectué l'analyse de comparaison de deux méthodes et on a étudié l'influence de différents facteurs (effort sur la presse, couche intermédiaire, certains actifs, conditions du mouillage) sur la nature physique et chimique du parchemin.

Comme objet des études on a prit le parchemin de reluire du XVII-XIX siècles et le parchemin à écrire du XIX siècle (la fin). Leurs natures sont caractérisées par le degré de filtration de la lumière, de so-

lidité (à l'extension), d'élasticité, d'hydroscopie, de vaporisation, de pores et de l'acide. L'accélération du vieillissement de parchemin est effectué par le traitement de rayons ultra-violet (pendant 200 heures); après ce traitement on constatait la diminution considérable de la solidité et la capacité poreuse, ainsi que l'augmentation de la transparence des parchemins.

Pour déterminer la dépendance de la transparence de la pression variée à grade échelle (des dizaines de  $\text{kg/m}^2$  à la pression de la presse d'imprimerie) on a utilisé deux types d'échantillons - les premiers (1) conservés aux conditions naturelles, - les deuxièmes ont vieillisés sous l'influence des rayons ultra-violets. Une partie de ces types est soumise sous la presse, une autre partie est forcée par l'humidité, troisième partie est adoussie par une solution d'alcool et de l'eau de 10% de l'urée (2). On a découvert que la dépendance de la transparence de la pression est apparue à la pression de l'ordre de centaine de  $\text{kg/m}^2$ . On n'y voit pas d'augmentation de la transparence seulement des échantillons du premier type qui n'étaient pas soumises au traitement et qui ont été adoussi par l'humidité. Dans les autres cas la transparence augmente avec la valeur de la pression encore plus avec l'emploi de l'urée.

La transparence des échantillons vieillis artificiellement après la pression et après l'adoucisement par l'humidité augmente d'une manière égale. La pression optimale qui ne provoque pas l'augmentation de transparence et assure la qualité satisfaisante de la pression pour les parchemins à écrire vieillis artificiellement est de 130 - 150  $\text{kg/m}^2$ .



Le niveau du changement de la transparence dépend aussi de la nature du matériel de couche utilisé au cours de la pression. Comme couche on a utilisé les papiers filtrants parafinés et à micabande, ainsi que les tissus de Nylon avec le papier filtrant et les draps. L'influence de la couche est decouvert à la pression de l'ordre de centaines de  $\text{kg/m}^2$  et liées avec le traitement précédent des parchemins. L'emploi de couches différentes provoque l'augmentation de transparence qu'elle est plus avec l'emploi de l'urée que de l'humidité. Le plus petit niveau de la croissance de la transparence est fixé à la pression au drap et aux tissus de nylon avec le papier filtrant. Probablement il est admissible d'utiliser comme les draps les couches de nylon-papier filtrant parce qu'elles sont moins chères, évitent la collage des fibres de papier aux parchemins humide et souvent elles assurent la qualité de pression au niveau de drap.

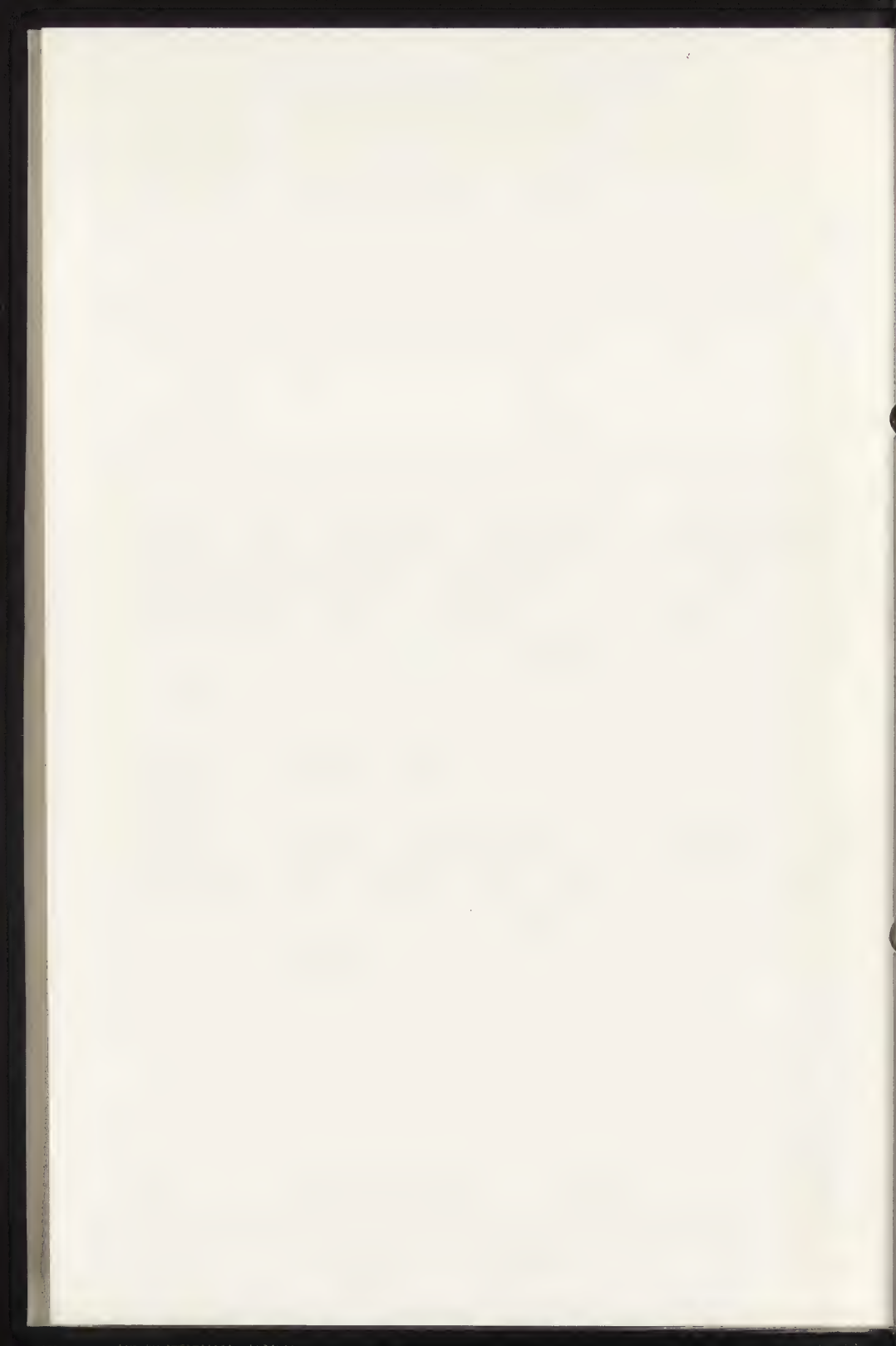
Etant donné qu'au cours de l'adocissement à l'aide de l'urée il n'est pas exclus l'augmentation de la transparence à n'importe quel stade de restauration on a étudié l'influence des composants isolés (eau, alcool d'éthyle, solutions d'alcool et d'alcool-eau de l'urée, suspension d'alcool-benzol du spérmaceti) sur l'adoucissement et la transparence des parchemins conformément à cette méthode. On a constaté que l'adoucissement arrive seulement quand on utilise l'eau et les systèmes contenant de l'eau - solutions d'eau et d'alcool - eau de l'urée. La suspension du spérmacetati, le benzol, l'alcool et la solution d'alcool de l'urée n'influent pas sur la transparence et seulement l'alcool malgré de l'eau (1:1) l'augmente un peu. Le traitement par spérmaceti ne change pas la transparence mais laisse les pe-



tites traces blanches irrégulières qui représente le reste du spermaceti qu'on peut enlever par benzol. Après le mouillage du parchemin par l'eau et les solutions d'eau de l'urée la transparence n'augmente pas ou augmente un peu, mais elle s'accroît en 1,5-2 fois si on y traite pendant 0,5 heure. Les solutions d'eau-alcool de l'urée provoquent encore une augmentation de la transparence.

Pendant les travaux de restauration des parchemins par l'humectation à l'eau et par l'emploi de l'urée les essais physiques et mécaniques ont montré que la limite de la solidité (à l'extension) et de la gigroscopie des parchemins ne change pas. Dans le cas d'emploi de l'eau l'élasticité est inférieure que dans le cas d'emploi de l'urée. Mais ce défaut est recompensé par la capacité de tenir l'eau deux fois plus et rester plus longtemps en état adouci.

Ainsi les résultats de ces essais montrent qu'il est souhaitable de faire le redressement et l'adoucissement des parchemins déformés de reluire et à écrire par l'humectation à l'eau ou au mélange de l'eau et de l'alcool d'éthyl (1:1) parce que l'alcool aide à renforcer partiellement le texte. La méthode de restauration à l'emploi de l'urée est moins solide parce que ne donne pas la garantie des réactions chimiques provoquant l'apparition de la transparence des parchemins. Mais il nous semble que cette méthode est préférable pour le décollage des manuscrits cimentés parce que les solutions d'eau-alcool de l'urée assurent le décollage plus rapide aidant à l'hydrolyse des molécules de l'albumen. Certains manuscrits sont décollés avec succès par cette méthode à la bibliothèque Lénine.



SUR QUELQUES PARTICULARITÉS TECHNOLOGIQUES ET DE LA  
RESTAURATION DES DEUX MANUSCRITS ENLUMINÉS D'EUROPE  
OCCIDENTALE DU XIII<sup>e</sup> SIÈCLE

I.P. Mokretsova

WCNILKR

10, Khrestyanskaya pl.

Moscow, J-172

109172, URSS

Au cours des années 1972-1974 VCNILKR a effectué une restauration des deux manuscrits latins du XIII<sup>e</sup> siècle. Le premier de ces manuscrits - la Bible appartenant à la collection de la Bibliothèque Scientifique de l'Université d'Etat de Moscou - c'est une oeuvre remarquable de l'art français de haut gothique. Le deuxième - le Psautier de la collection de la Bibliothèque de l'Académie des Science d'URSS à Léninegrad (O N°108) - semble avoir été rédigé à la fin du XIII<sup>e</sup> siècle en Allemagne sud. Ces deux manuscrits, selon leurs particularités technologiques, l'état de conservation et le caractère des détériorations, sont typiques pour leurs écoles. L'intérêt qu'ils présentent pour les chercheurs est d'autant plus grand, que tous les deux sont datés de la même époque environ, et sont bien proches l'un de l'autre par leurs procédés stylistique et techniques.

Mais tandis que les enluminures d'un des manuscrits

sont, en général, bien conservés, la couche picturale du second manuscrit avait été subi les dégâts importants. En cette occurrence, cela est dû non à certaines conditions de conservation ou à certains agents extérieurs, qui auraient pu influencer sur l'état de conservation des manuscrits, mais uniquement à la non-observation des procédés technologiques de la peinture au cours de création des oeuvres.

La Bible - c'est un exemple d'excellent art, de la ~~mination~~ (peinture de livres) d'école parisienne de la première moitié du XIII<sup>e</sup> siècle. Les enluminures de ce manuscrit - se sont des initiales majuscules de petites dimensions (de 1,5x2 cm à 3x4 cm), qui comprennent un ornement ou une tout à fait petite scène. Seule, l'initiale "I" de première page présente une exception, en occupant la place d'une colonne de texte et comprenant un grand nombre de médaillons avec les scènes de "Création du monde". En ce qui concerne des qualités artistiques et technologiques, les enluminures du manuscrit sont exécutées au niveau supérieur. Les parties détériorées, peu nombreuses, ont permis de révéler une séquence des opérations de travail des artistes-enlumineurs. Le dessin initial avait été ébauché au moyen des encres noires diluées. Ensuite, les enluminures ("historiées" ou bien des initiales ornementales) ont été dorées. Une feuille d'or était appliquée sur une préparation épaisse, blanche, bien polie et, dans ce cas, pas teintée. L'or est poli à la perfection, ce qui est typique pour des manuscrits français des XIII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles.

Il se trouve dans un bon état de conservation, à l'exception de la première page, portant l'initiale de titre "I", où on peut observer des petites craquelures et même des chutes d'or. Cela est dû à la perte des



feuilles "protectrices" et de la reliure, c'est-à-dire à "usure" de la première page restée non-protégée.

Des couleurs, employées par enlumineurs de Bible, nous ne pouvons indiquer avec assurance que blanc de plomb, minium, vermillon et noir de fumée, en partant de leur aspect extérieur et de données historiques bien connues (de nombreuses recettes de traités anciens sur la technique de la peinture).<sup>1)</sup> Nous n'avons pas pu effectuer une analyse chimique ou n'importe quels autres dans ce cas, vu l'impossibilité de prélever un échantillon. Sur la nature des autres couleurs - bleu terne, quelques nuances du rose, brun clair, jaune pâle - on ne peut donc que faire des conjectures. Il est probable, que certains d'entre elles sont d'origine organique. La couche picturale est dense, bien que peu épaisse. Elle est bien conservée. Seules, les chutes de blanc de plombe, toutes petites, mais assez nombreuses, aussi bien que celles de couleur rose-ramboise, plus rares, d'origine nettement organique, présentent une exception. Il serait très intéressant d'identifier la nature d'une couleur claire brune-jaunâtre, employée assez souvent, fort brillante, couverte d'un réseau de petites craquelures et qui, néanmoins, ne se détériore pas. Peut-être, c'est une couleur, préparée du safran, qui était si fréquemment recommandée par les auteurs des recettes du moyen âge. Toutes les images d'enluminures sont entourées d'un contour noir et dur, fait au moyen d'encre de noir de fumée à la résine.

Selon toute vraisemblance, plusieurs maîtres ont travaillé pour orner le manuscrit: s'étaient non seulement des spécialistes de "dorure", d'un métier exigeant beaucoup de travail, mais aussi bien des peintres, qui exécutaient le dessin et la peinture des

enluminures et de l'ornement. A ces conclusions on peut arriver à la suite d'un examen visuel méticuleux, en tenant compte des indices tels qu'un traitement différent des cheveux, les diverses proportions des figures, le coloris etc. Peut-être, c'était pour la première fois dans la pratique d'étude des manuscrits, que toutes les miniatures et l'initiales ornementales du même manuscrit furent subies à un examen radiologique.<sup>2)</sup> Dans ce cas, une confrontation des radiographies des initiales ornementales, qui ont été mises en évidence une différente manière d'exécution de mêmes motifs décoratifs, presque identiques en leur aspect, a été fort significative. Mais on peut constater, qu'en général, les enluminures et l'ornement des manuscrits sont d'une uniformité surprenante, ce qui témoigne d'une haute maîtrise professionnelle des enlumineurs parisiens du XIII<sup>e</sup> siècle.

Le deuxième manuscrit - le Psautier de la Bibliothèque de l'Académie des Sciences - produit une impression tout à fait différente. Par ces qualités technologiques et l'état de conservation, il présente un contraste frappant à la Bible. Ce Psautier semble appartenir à une école provinciale d'Allemagne Sud (d'après une remarque ancienne sur une des pages protectrice, il appartenait au monastère de Saint-Gall~~px~~). Le texte du Psautier est précédé par une série de 16 enluminures, exécutées sur les feuilles isolées. Les enluminures sont peintes sur les deux côtés de la feuille et reproduisent des scènes de l'Evangile, certains saints et apôtres. Outre cela, 9 psaumes du texte du Psautier, liés avec liturgie catholique sont ornés d'initiales "historiées". Le manuscrit est écrit sur un parchemin mou velouté, avec les bords légèrement déformé; les

plies molles, formées dans ce cas-là, n'exercent aucune influence sur la conservation de la couche picturale. Les enluminures du manuscrit sont exécutées d'une façon graphique peu soignée, mais très vive et typique pour l'Allemagne provinciale de la fin du XIII<sup>e</sup> - du début du XIV<sup>e</sup> siècles. Le coloris général des enluminures est un peu terne. Surtout les couleurs des initiales "historiées" apparaissent assez sombres.

La palette un peu différente (l'emploi de la couleur bleu d'une autre teinte) des initiales "historiées", les procédés technologiques différentes (la couche picturale moins empâtée) ainsi qu'un meilleur état de conservation montrent, qu'ils n'étaient pas exécutées par le même maître, qui avait peint les enluminures sur les feuilles isolées, mais par un autre.

Les miniatures faites sur les feuilles isolées, dans l'occurrence, présentent pour nous un intérêt spécial, en raisons d'une conservation moins satisfaisante. En effet, de nombreuses chutes de la couche picturale ont laissé apparaître dans quelques parties un dessin primordial, tracé par l'encre noire diluée. Dans la gamme de couleur prédominant les teintes suivantes: blanc de plomb, vert pâle (peut être, malachite), rouge pâle (le plus vraisemblablement, vermillon), ocre claire, vert-gris et le plus vive parmi toutes couleurs - bleu. L'analyse microchimique a permis de dire que c'était l'outremer, grossièrement broyé, qui est tombé dans plusieurs endroits et semble d'être lavé. Il est assez probable, que la couche picturale est devenue particulièrement fragile du fait de l'absence de liant.

Dans ces miniatures c'est l'or, qui avait conservé d'une façon la plus pire. L'or, selon une tradition d'enluminures d'Europe occidentale des XIII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles,



est appliqué sur une préparation de craie très épaisse, mais faite, évidemment, sans respectant des règles technologiques: elle s'est trouvée trop fragile, faute de liant, peut être, et dans quelques zones elle est tombée presque totalement suivie de l'or. Il faut signaler, que la préparation destinée à être recouverte d'or, dans la Bible de Paris et dans ce Psautier, n'était pas teintée par un pigment, selon l'usage traditionnel dans la pratique des enlumineurs d'Europe occidentale, mais est restée toute blanche.<sup>3)</sup>

Dans les miniatures la couche picturale est assez dense, empâtée, et présente des chutes, surtout dans les endroits, où elle touche à l'or: dans les zones où la préparation suivie de l'or est déjà tombée, la couche picturale voisine aussi a commencé à se détériorer.

Auparavant, les enluminures ont été protégées par une toile de soie, cousue sur les marges supérieurs de feuille, comme en témoignent des perforations, conservées sur parchemin. Mais cette mesure s'est avérée probablement insuffisante pour sauvegarder les miniatures contre les dégâts. Comme on a déjà dit plus haut, dans ce cas, une déformation du parchemin n'était point à l'origine de dégradation des miniatures: en effet, les plies formées, même profondes, ne provoquent évidemment aucune tension dans la couche picturale, seulement un peu usée sur les parties en relief. C'est pourquoi on peut considérer que les principales détériorations des enluminures du Psautier de la Bibliothèque de A.S. sont provoquées en premier lieu par une non-observation des exigences technologiques, par un manque de liant dans la préparation et dans certaines couleurs, aussi bien que par l'emploi d'un pigment mal broyé - l'outremer (l'lapis - lazuli).



Le traitement de restauration des miniatures de ces deux manuscrits s'est ramené essentiellement à la fixation de la couche picturale et de l'or. Suivant le caractère de détériorations, la couche picturale des manuscrits était traitée avec l'un des deux composés, employés à ces fins dans notre laboratoire: dans le cas de détachement - au copolymère d'acétat de vinyle avec 2 éthylacrylate de hexyl (ou à sa variété - copolymère d'acétate de vinyle avec éthylène), et dans le cas de pulvérulence - au <sup>fluoroplast</sup> ~~terion~~ 6H.<sup>4)</sup>

Bien que l'état des enluminures de la Bible à première vue, n'éveillait aucune inquiétude, toutefois environ 130 initiales ont été traitées dans une mesure plus ou moins grande. La fixation s'effectuait au moyen du copolymère d'acétate de vinyle avec éthylène à une concentration de 4-5%. Ce composé d'un petit degré de dispersité, en pénétrant facilement sous les parties détachées, les a fixé fermement. En vue de très petites dimensions des enluminures à traiter, les travaux de fixation des initiales ont duré pendant quelques mois.

Quant au Psautier, l'opération de fixage des restes de la dorure et de la préparation s'est révélée particulièrement longue, et a duré presque toute une année: la préparation fragile absorbait une grande quantité de mélange de colle, et l'examen microscopique a permis de voir, qu'il fallait répéter le traitement <sup>maintes fois</sup>. La préparation de craie et l'or ont été fixés par une solution de copolymère d'acétat de vinyle avec 2-éthylacrylate de hexyl (VA 2EAH). La couche pictural effritée (en premier lieu - c'était le blanc de plomb) fut fixée au <sup>fluoroplast</sup> 1-2% 6H<sup>6)</sup>.

On n'a observé aucunes traces apparentes des effets des mélanges de colle dans les deux cas.

Etant donné l'absence de fortes déformations du parchemin des deux manuscrits, qui n'exigait pas d'être aplani, l'opération de la fixation se déroulait assez facilement. Le parchemin occidentale des XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècles mou et velouté, contrairement à celui glacé byzantin, absorbait parfaitement des couleurs, et les grands endommagements de la couche picturale et de la dorure, comme nous voyons dans le cas du Psautier de la Bibliothèque de l'Académie des Sciences - c'est un phénomène assez rare dans l'enluminures d'Europe occidentale.<sup>7)</sup>

Le traitement des miniatures du Psautier fini, toutes les feuilles de parchemin ont été soigneusement nettoyées des encrassements par un moyen mécanique (avec une gomme). Une restauration de la reliure originale munie de fermoirs métalliques sera une étape suivante du travail avec ce manuscrit.

La reliure en cuir de Bible du XIII<sup>e</sup> siècle a été traité dans la section de restauration de la Bibliothèque d'Etat Lénine.<sup>8)</sup> Un cartable spécial de bois avec des courroies à serrer - une sorte de presse qui empêcherait la reliure et le parchemin de se déformer - a été fait pour le manuscrit.

Le travail de restauration des manuscrits médiévaux sera donc poursuivi par notre laboratoire. Chaque manuscrit venu à être traité - c'est un cas unique, et nous cherchons autant que possible à l'examiner sous tous les aspects.

Ainsi, des articles contenant des analyses historique, stylistique, paléographique et radiographique de la Bible de l'Université d'Etat de Moscou ont été écrit à la base d'études de cet oeuvre. Tous ces matériaux seront publiés dans le N 33 de "Soobchtchenija" de notre laboratoire.<sup>9)</sup>

### Notes

- 1) On trouvera les renseignements les plus détaillées sur la technique des enluminures de livre du moyen âge un dans les ouvrages: G.Loumyer, Les traditions techniques de la peinture médiévale, Bruxelles - Paris, 1914; D.V.Thompson, The Techniques and Materials of Medieval Painting, New York, 1956.  
La bibliographie en détail des traités du moyen âge sur la technique de l'enluminures voir: Fr.Avril, La Technique de l'enluminure d'après les textes médiévaux. Essai de bibliographie, Réunion du Comité de l'ICOM pour les laboratoires de Musées et du Sous-Comité de l'ICOM pour le traitement des peintures, Bruxelles, septembre, 1967.
- 2) Ces examens ont été effectués par les radiologistes M.Viktourina et L.Gladkova.
- 3) Un certain Alcherius, rédacteur des recettes pour la peinture de livre, indique, qu'on ajoute une teinture (bol ou safran) à la préparation à seule fin de définir, après avoir appliqué le mélange sur parchemin, lesquelles parties étaient destinées à être dorées, car autrement, il serait difficile les distinguer du support blanc-parchemin.  
A côté des bol et safran, les auteurs des recettes ont recommandé d'employer le minium et le vermillon. Assez fréquemment on peut voir sur les marges d'or craquelées ou usées des miniatures une préparation bleue grise transparente (voir Recueil de Jean le Begue, publié dans: M.P.Merrifield, Original treatises, dating from the XII-th to XVIII th centuries on the arts of painting..., London, 1843, v. I, pp. 259-267).



- 4) G.Z.Bykova, I.P.Mokretsova, Les miniatures de livre du moyen âge sur le parchemin, sa conservation et restauration - "Soobchtchenija" du VCNILKR, 1970, 26, pp. 51-83; G.Z.Bykova, A.I.Ivanova, I.P.Mokretsova, The Conservation Methods for Miniature Painting on Parchment. - "IIC. 5th International Congress on Conservation of Paintings and Graphic Arts", Lisbon, 9-14 October, 1972, pp. 915-917.
- 5) Les enluminures de la Bible ont été fixées par la peintre - restauratrice du VCNILKR A.Gogoleva.
- 6) Les enluminures du Psautier ont été fixées par la restauratrice du laboratoire pour la conservation et la restauration des documents A.S. de l'URSS Léninegrad L.Jarkova, qui a commencé son travail lors de son stage en VCNILKR et puis l'a continué dans son laboratoire.
- 7) G.Z.Bykova, I.Mokretsova, ibidem, pp. 54-56.
- 8) Ce travail a été exécuté par le restaurateur de la Bibliothèque d'Etat de Lénine You. Serov.
- 9) Les auteurs des articles: I.P.Mokretsova, V.L.Romanova, M.Viktourina, You.Serov.



SOME TESTS UPON MICROBIORESISTANCE OF ADHESIVES USED IN  
ARCHIVE AND LIBRARY MATERIALS CONSERVATION

Irena Sadurska and Romuald Kowalik

Institute of Industrial Organic Chemistry  
Annopol 6  
Warsaw 9  
Poland

Summary.

On the basis of microbiological tests of natural and synthetic adhesives two fungi- and bactericides: dichlorophen and 4-chlor-3-cresol were selected. It was found that bacteria, particularly spore-forming ones were much harder to kill and experimental biocides acted merely bacteriostatic. Dichlorophen was slightly more effective than 4-chlor-3-cresol. The standardization of microbioresistance of adhesives, used in Archive and Library materials conservation, considering the measurement of viscosity and microbiological analysis has been proposed.

Adhesives of both natural and synthetic origin may be destroyed by microflora. Apart from that they may also influence stimulatingly the growth of micro-organisms on paper, leather, ink and so on.

The oldest and cheapest adhesives for paper are the starch ones, which are generally more susceptible to attack by fungi and yeasts observed very often on papyrus sized sometimes with wheat and barley starch and on China paper, where rice starch during manufacture of paper was used. Starch adhesives cause the increase of acidity of paper/4,22/ and stimulate the origin of coloured metabolic products elaborated by micro-organisms. Etherified and esterified starch offers improved properties at a slightly higher cost/2/. Contemporarily in bookbinding and conservation adhesive based in 80 per cent of rice starch and 20 per cent on poly/vinylalcohol/ is used. Protein glues, which are usually attacked by bacteria have been used in paper manufacture in 14-th century. At the present time animal glue is used, as a coating adhesive for specialty products. Animal glue is obtained by hydrolysis of collagenic materials such as hides and bones and connective tissues. Soluble nylon/8,17/ and parchment glue/18/ are advised to repair manuscripts, especially collagenic ones.

Considering the gums, gum arabic extracted from acacia

Pods is the best known adhesive used in the manufacture of persian inks/13/ and in postage stamps.

As regards the synthetics, vinyl adhesives and above all poly/vinylacetate/ are the most important in book-binding and conservation work/16,19/. Excellent adhesive used in preservation of cellulosic materials is also poly/vinylalcohol/, produced by hydrolysis of non bacterial resistant/7/ poly/vinylacetate/. Poly/vinylalcohol/ is however not heat resistant/20/.

Many adhesives used in conservation work are based on cellulose derivatives. Adhesives based on two esters: cellulose acetate and cellulose acetobutyrate are excellent for paper and leather/21/. The ethers of cellulose and especially hydroxyethylcellulose and carboxymethylcellulose is the best for strengthening the paper/11,12,23/. The adhesives based on cellulose derivatives are microbioresistant. The microbioresistance changes from moderate for hydroxyethylcellulose, fair for carboxymethylcellulose, very good for cellulose acetate to excellent for methyl- and ethylcellulose.

Out of different fungi-and bactericides mentioned in literature/3,5,6,9,10,14,15,16/ for protection of adhesive, sodium salt of 4-chlor-3-cresol and 2,2'-dihydroxy-5,5'-dichlorodiphenylmethane/common name dichlorophen/ seems to be the most suitable in the conservation of archive and library materials and

works of art.

Our own experiments regarding microbial resistance of adhesives, used in archive and library materials conservation, confirmed the general opinion, that adhesives of natural origin and especially starch ones are the least microbioresistant. These adhesives are readily metabolized by many genres of fungi and some species of bacteria. Starch is quickly hydrolyzed by spore forming bacteria and their enzyme amylase reduce the viscosity of starch adhesive. The experiments made on rice starch adhesive, infected with bacteria, have shown, that the decrease of viscosity of this adhesive stored during 48 hours in airtight flasks ranged about 90 per cent and in air containing flasks about 45 per cent.

The selected microbiocides 4-chlor-3-cresol and dichlorophen may kill fungi by the inclusion of 0,2 per cent per weight, but they are only biostatic against bacteria; this has been observed several times in our laboratory. These biocides used at the concentration of 1 per cent per weight of adhesive were not effective against *Pseudomonas fluorescens* Migula and *Bacillus subtilis* Cohn and it was found that dichlorophen was a slightly better preservative, than 4-chlor-3-cresol.

Animal glue composed of 40 per cent bone glue,



11 per cent of kaolin and 5 per cent of ethyl polyglycol used for bookbinding was more bioresistant than starch adhesive. Bone glue composition could however be a source of carbon and nitrogen for some fungi and bacteria and was destroyed above all by *Aspergillus flavus* Link producing cancerogenic metabolite aflatoxin, by *Aspergillus terreus* Thom, *Paecilomyces varioti* Bainier and *Candida albicans*/Robin/Berkhout. At the present time we are testing the microbioresistance of parchment glue, prepared according to the prescription given by Reed/18/. The use of this glue in conservation practice and particularly in the manuscript field seems to us very advisable.

Synthetic adhesives are much more microbioresistant than natural ones. They may be however attacked by biological agents difficult to inhibit. Our experiments made on adhesives based on cellulose acetate, hydroxyethylcellulose, poly/vinylacetate/ and poly/vinylalcohol/ have shown, that the most resistant is poly/vinylalcohol/ and the least resistant one hydroxyethylcellulose. The following fungi were isolated from above mentioned synthetic adhesives: *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus flavus* Link, *Aspergillus terreus* Thom, some species of the genus *Penicillium*, as for example *Penicillium luteum* Zukal and *Paecilomyces varioti* Bainier, apart from these *Trichoderma viride*

75/15/18-6

/Persoon/Harz and *Cladosporium herbarum*/Persoon/Link were isolated from hydroxyethylcellulose. Synthetic adhesives were also damaged by bacteria, as *Bacillus subtilis* Cohn and *Pseudomonas fluorescens* Migula and *Novcardia* sp.

The deterioration of synthetic adhesives by fungi is running slowly and the decrease of the viscosity of ethylhydroxyethylcellulose amounted after four weeks to about 7,5 per cent, poly/vinylacetate/ to 6 per cent and carboxymethylcellulose to about 3 per cent. Decomposition of synthetic adhesives by bacteria is much more distinct. The decrease of the viscosity of poly/vinylacetate/ contaminated with *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens* and *Proteus vulgaris* amounted after four weeks to about 50 per cent. From our experiments on synthetic adhesives with selected biocides dichlorophen and 4-chlor-3-cresol may be concluded that poly/vinylacetate/ adhesive need higher concentration of microbiocides against bacteria, than natural glues and sizes. The same property could be observed in our laboratory during preservation of different synthetic adhesives destined for industrial purposes. It was established, that 4-chlor-3-cresol and dichlorophen at the amount of 1 per cent per weight of adhesive, can assure the preservation of poly/vinylacetate/ only against fungi. These biocides at the above mentio-

ned concentration did not protect sufficiently synthetic adhesives against *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas fluorescens*. It has been found that dichlorophen is a little more effective than 4-chlor-3-cresol. Intensity of biodeterioration of synthetic adhesives depends on the chemicals of lower molecular weight such as the lubricants, stabilizers, plasticizers, antioxidants, which may act as a source of food for the microorganisms better than the polymer itself. Considering these data and the danger of the difficulty to kill bacteria, particularly the spore-forming ones, the adhesives applied in conservation should be prepared immediately before use. If it is impossible to fulfill these conditions, attention must be paid to the short period of storage of the particular adhesive.

Adhesives distinguished by their high microbioresistance are especially recommended for use in conservation of library and works of art materials. The standardization of this property in the field of conservation in our country seemed to us urgent. We have adapted therefore the industrial standards of microbioresistance of adhesives namely: ASTM 1174-55 and ASTM 1286-57/1/. On the basis of our experiments we propose to enlarge the set of fungi of ASTM standards and include *Paecilomyces varioti* and *Aspergillus terreus*, which occurred on all examined by us synthetic

75/15/18-8

adhesives. Moreover it seems to us advisable to evaluate the microbioresistance not only on the measurement of viscosity, but also on the determination of the presence of living cells of fungi and bacteria in an examined sample. The additional microbiological analysis can provide some insight into the cause of changes of viscosity due to the growth of micro-organisms. This has some importance, particularly in estimating the effects of the preservatives.



1. American Standard Test Methods Book 1964
2. Barber G.A., The Biochem. J., 123/2/, 39/1971/
3. Belami E., Knochenverarb. u. Leim, 2, 28/1941/
4. Beckwith T.D., Swanson W.H., Iiams T.M., Deterioration of Paper, University of California Press, Berkeley, California/1940/
5. Block S.S. in Torgeson D.C./edit./ Fungicides, I, 379/1967/, Academic Press, New-York
6. Block S.S. in Lawrence C.A., Block S.S./eds./, Disinfection, Sterilization and Preservation, Lea and Febiger, Philadelphia/1968/, 575
7. Booth G.H., Cooper A.W., Robb J.A., J. Appl. Bact., 18/7/, 194/1968/
8. Cunha G.M., Cunha D.G., Conservation of Library Materials, The Scarecrow Press Inc., Metuchen, N.J., 1971
9. Gallo F., Boll. Istit. di Patol. del Libro, 28/1-2/, 9/1969/
10. Gallo P., Boll. Istit. di Patol. del Libro, 12, 78/1953/
11. Götansson B., Fåhræus G., Svensk Papperstidn., 66, 778/1963/
12. Jullander I., Chim. Ind. /Paris/, 71, 288/1954/
13. Lucas A., Harris J.R., Ancient Egyptian Materials and Industries, E. Arnold Ltd., London/1962/
14. Niuksza Ju.P., Opyt Raboty Gos. Izd. Publicznaja Bibl. im. Sałtykova-Szczedrina, Leningrad/1956/
15. Ohashi S., Nakabayashi J., J. Agr. Chem. Soc. Japan., 23,

75/15/18-10

107/1949/

16. Plath E., Plath L., Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe, Wissenschaftliche Verlags Gesellschaft MBH, Stuttgart 1963
17. Plenderleith H.J., Werner A.E.A., The Conservation of Antiquities and Works of Art, London, Oxford University Press, second reprinted edition 1974
18. Reed R., Ancient Skins, Parchments and Leathers, Seminar Press, London and New-York 1972
19. Sieders R., Uijtenbogaart W.H., Leene J.E., Studies in Conservation, 2, 161/1965/
20. Skeist I./edit./ Handbook of Adhesives, Reinhold Publ.Co., New-York 1966
21. Straschill M., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 69/5/, 134  
/1973/; 69/8/, 199/1973/
22. Thaysen A.G., Bunker H.J., Microbiology of Cellulose, Hemicelluloses, Pectin and Gums, Oxford 1926
23. Zappala P.M., Santucci L., Boll.di Patol.del Libro, 28/1/, 97/1969/

## ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LA PEINTURE MATE

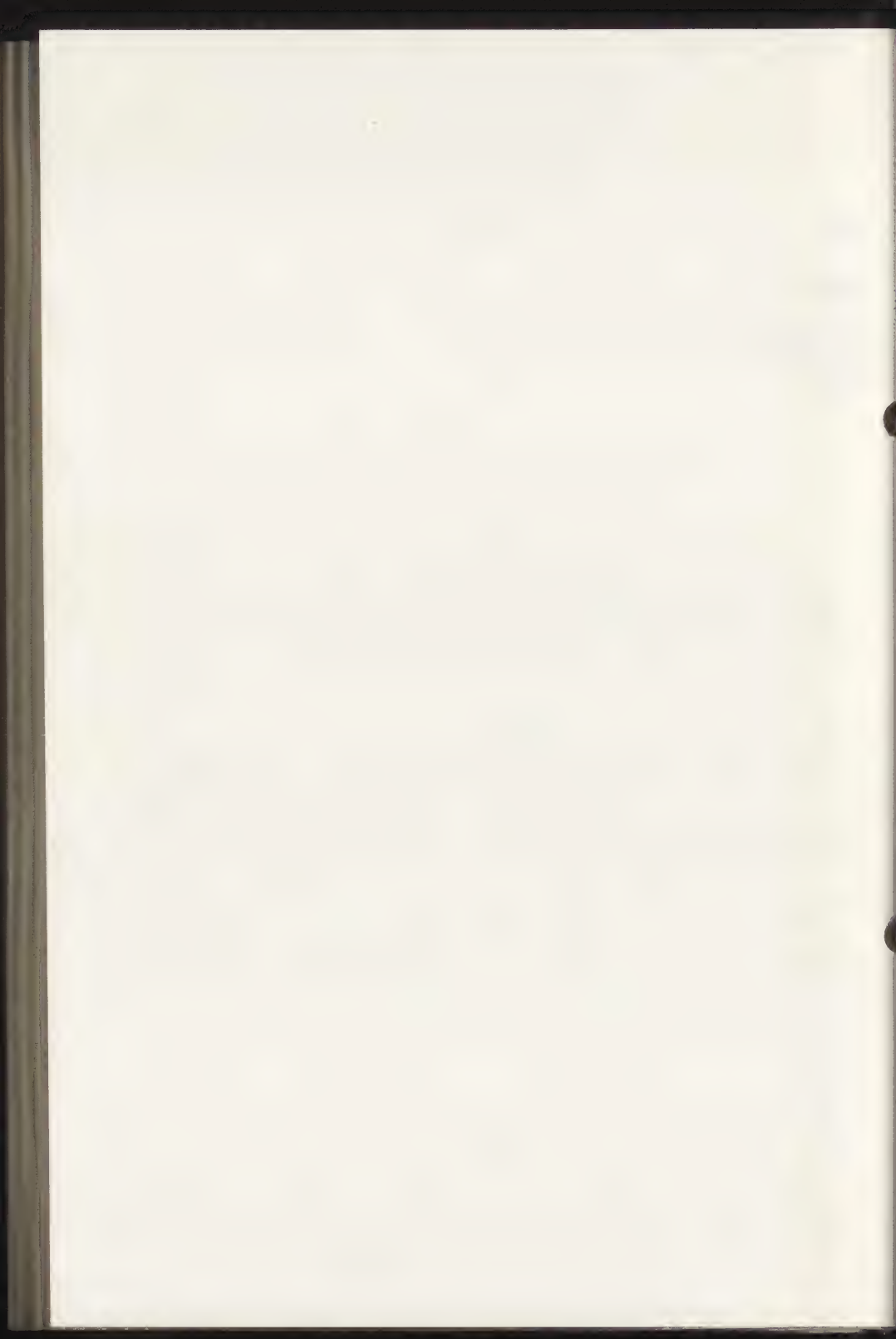
Paolo Cadornin

Kunstmuseum  
St. Albangraben 16  
CH-4051 Bâle  
Suisse

A cause de sa fréquence dans l'art contemporain, et des problèmes spécifiques que nous posent sa conservation et sa restauration, la peinture mate a été retenue comme sujet d'étude de notre groupe de travail.

Nous avons établi un programme articulé de la façon suivante:

- 1) Définition de la matité: quelques aspects théoriques des propriétés optiques de la matière.
- 2) La peinture mate: définition. Techniques permettant d'obtenir l'effet mat: matériaux, modes d'application, vernis mats.
- 3) Bref historique de la peinture mate depuis la pré-histoire jusqu'à l'aube du XXe siècle.
- 4) L'effet mat dans l'art du XXe siècle, depuis sa ré-apparition aux abords du siècle jusqu'à aujourd'hui.
- 5) Le peintre et la matité. Recherche de documents où le peintre exprime clairement sa volonté concernant l'effet mat.
- 6) Dégradations inhérentes aux oeuvres peintes en technique mate.
- 7) Accidents affectant particulièrement la peinture mate.
- 8) Interventions de restauration néfastes à la peinture mate.
- 9) Méthodes de restauration employées pour la peinture mate.





# QUELQUES ASPECTS THÉORIQUES DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LA MATIÈRE: ESSAI DE DÉFINITION DE LA MATITÉ

François Parra

Muséum National d'Histoire Naturelle  
Laboratoire de Physique  
43, Rue Cuvier  
Paris 5e  
France

Si on se réfère au dictionnaire de colorimétrie théorique et technique des peintures et vernis, la définition de la matité se présente comme suit :

Matité : Impression physiologique produite par une surface de couleur éclairée en lumière blanche lorsque le flux lumineux réfléchi spéculairement est sensiblement moins important que le flux diffusé .

On peut préciser que la matité est l'inverse de celle qui est qualifiée par le brillant . Bien que nous ayons une certaine notion du brillant , la définition apporte peu de précision sur le phénomène mais appelle quelques explications sur les termes employés tels que flux lumineux . Néanmoins donnons la définition du brillant .

Brillant : Propriétés réfléchissantes directionnelles d'une couleur de surface , ayant pour effet de faire apparaître des reflets plus ou moins lumineux ou des images plus ou moins nettes par réflexion sur la surface .

Le brillant , encore appelé quelquefois luisance , ne doit pas être confondu avec le terme brillance ancienne désignation de la luminance .

Le brillant est une variété d'aspect de la finition des couleurs de surface qui n'a pu jusqu'à présent faire l'objet d'aucune définition théorique satisfaisante . On se limite donc conventionnellement pour caractériser le brillant à la mesure de valeurs particulières du facteur de réflexion régulier ( ou spéculaire ) de la surface examinée .

Nous allons rappeler quelques notions nécessaires de photométrie énergétique et visuelle .

-res

Il existe dans notre univers des sources de rayonnement : étoiles , soleil , lampes etc.. Ce rayonnement transporte de l'énergie que l'on peut mettre en évidence par de nombreux effets: chaleur , courant électrique etc..enfin effet visuel sur l'oeil considéré comme récepteur d'énergie . Ce rayonnement dit électromagnétique peut se caractériser par sa fréquence ou sa longueur d'onde car il s'agit d'un phénomène périodique .

La vitesse de propagation dans le vide est identique pour toutes les fréquences , ainsi ce que nous appelons lumière blanche est composé de rayonnements de fréquences différentes qui se propagent en "bloc" .

L'oeil est incapable de séparer ces radiations, mais on peut y parvenir au moyen d'un prisme ou d'un réseau , ce qui permet de voir une " gamme " de couleurs, correspondant aux longueurs d'onde situées entre 400 et 780 nanomètres , ( un nanomètre =  $10^{-9}$  mètres soit un milliardième de mètre ).

En dehors de cette bande l'oeil est aveugle , en d'autres termes l'énergie transportée par tous les autres n'a pas d'effet visuel sur lui , mais il existe comme on le sait d'autres récepteurs capables de mettre en évidence le rayonnement énorme qui se propage dans l'univers . Naturellement afin de pouvoir étudier l'émission, la propagation , la réception de cette énergie il est indispensable d'introduire des définitions et des unités , dont nous allons rappeler quelques-unes qui nous seront nécessaires .

#### Le flux énergétique P

c'est la puissance émise par une source , transportée ou reçue par un récepteur sous forme de rayonnement , il se mesure en watts.

#### L'intensité énergétique $I_e$ d'une source

c'est le flux énergétique émis par cette source par unité d'angle solide , l'angle solide unité est le stéradian ( rapport entre une surface de un mètre carré découpée sur une sphère de un mètre de rayon et le carré de ce rayon ) , elle se mesure en watt par stéradian .

La luminance énergétique  $L_e$  en un point d'une surface et dans une direction donnée

C'est le quotient de l'intensité émise par cette

surface , par la projection de cette surface sur un plan perpendiculaire à la direction considérée .

L'éclairement énergétique en un point d'une surface

C'est le rapport entre le flux énergétique reçu par cette surface et la surface elle-même, il se mesure en watt par mètre carré?

Grâce à des mesures d'efficacité visuelle correspondant à l'énergie des radiations du " spectre " visible on a pu établir une correspondance entre les grandeurs énergétiques et visuelles , et on peut alors parler de sources de lumière au lieu de sources d'énergie . Les définitions précédentes deviennent :

Flux lumineux mesuré en lumens Lm

Intensité lumineuse mesurée en candélas cd

Luminance lumineuse mesurée en candélas par mètre carré cd/m<sup>2</sup>

Eclairement lumineux mesuré en lumen par mètre carré Lm/m<sup>2</sup>

Nous allons maintenant regarder ce qui se passe quand la lumière tombe sur une surface séparant deux milieux d'indice de réfraction différents ( l'indice de réfraction d'un milieu est le nombre par lequel il faut diviser la vitesse de propagation de la lumière dans le vide pour obtenir la vitesse dans le milieu ) .

Une partie de la lumière est réfléchi

La partie restante est entièrement absorbée ou non par le deuxième milieu .

Si elle n'est pas entièrement absorbée une fraction est transmise . On définit alors trois facteurs :

Réflexion  $\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi}$  rapport entre le flux réfléchi et le flux total .

Absorption  $\alpha = \frac{\Phi_a}{\Phi}$  rapport entre le flux absorbé et le flux total .

Transmission  $\tau = \frac{\Phi_t}{\Phi}$  rapport entre le flux transmis et le flux total .

La somme de ces trois facteurs est égale à l'unité , ce qui signifie simplement que le flux se retrouve

totallement quelque part.

Considérons maintenant les 3 effets

a) Réflexion spéculaire.

7 - Réflexion : si la lumière tombe sur un miroir on dit que la réflexion est spéculaire ou régulière. La quantité de lumière réfléchie dépend du matériau verre, métal poli etc... C'est à dire de son indice de réfraction. En incidence normale le facteur de réflexion (régi par les lois de Fresnel) est donné par la relation

$$P_0 = \left\{ \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right\}^2$$

si l'un des milieux est l'air comme c'est généralement le cas  $n_1 = 1$

et on a

$$P_0 = \left\{ \frac{n - 1}{n + 1} \right\}^2$$

A titre d'exemple sur du verre d'indice

$n = 1,5$  le pourcentage de lumière réfléchie est environ 4% .

Le facteur  $P = 0,04$

si l'incidence augmente  $P$  augmente et en incidence rasante la réflexion est totale

et  $P = 1$  .

La formule générale donnant le facteur  $P$  est la suivante

$$P_i = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sin^2 (i - r)}{\sin^2 (i + r)} + \frac{\tan^2 (i - r)}{\tan^2 (i + r)} \right]$$

$i$  = angle d'incidence

$r$  = angle de réfraction

$\sin$  = sinus

$\tan$  = tangente

b) Réflexion diffuse

Un grand nombre de surfaces ne réfléchissent pas la lumière comme un miroir mais "diffusent" la lumière dans toutes les directions. On peut donc parler d'un

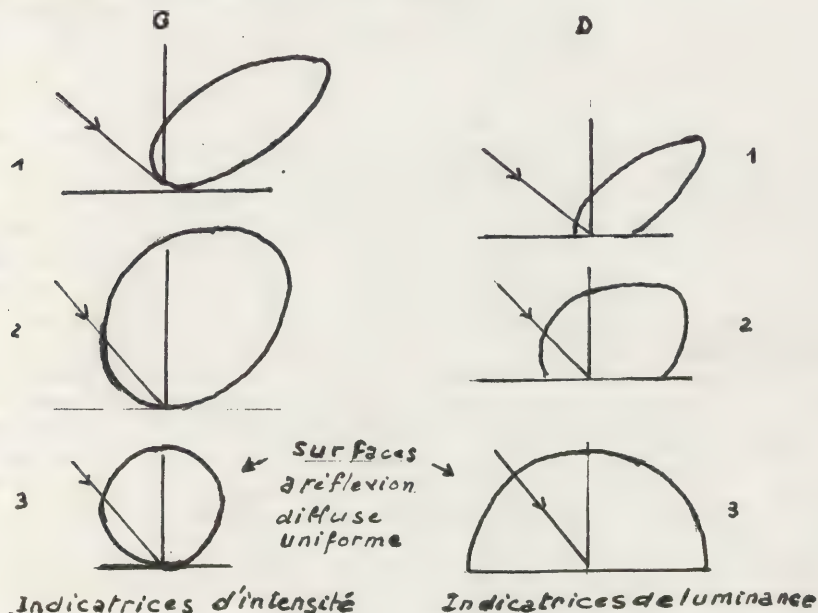


facteur de réflexion diffuse.

La différence entre les deux modes de réflexion est importante. Tandis que la surface à réflexion spéculaire ou régulière (celle d'un miroir) n'apparaît brillante que dans la direction réfléchie donnée par la loi de Descartes, la surface à réflexion diffuse présente une certaine luminance dans toutes les directions.

### Expérimentation.

On envoie sur la surface un faisceau de lumière sous une incidence donnée. On mesure la lumière réfléchie dans toutes les directions, et on trace un diagramme tel que celui de la figure.



A partir du point d'impact et dans la direction de mesure on porte une longueur proportionnelle à l'intensité (figures de gauche) à la luminance (figures de droite). On obtient dans un plan des courbes de diffusion. Dans chaque plan de l'espace perpendiculaire à la surface il y a naturellement une courbe et l'ensemble donne une surface de diffusion.

La notion à retenir de ce qui précède est celle-ci:

La surface reçoit un éclairage en un point donné. La

lumière renvoyée se traduit par une luminance de cette surface considérée comme une source secondaire.

Le rapport entre la luminance et l'éclairement, pour une certaine direction d'observation et pour une certaine incidence est appelé facteur de luminance  $\rho$ .

Notion de diffuseur parfait .

Si on regarde la figure 3c, on constate que l'intensité lumineuse se répartit sur un cercle dont le diamètre est perpendiculaire à la surface ce qui signifie, puisque la direction d'incidence peut être quelconque que la surface diffuse parfaitement. L'indicatrice de diffusion est toujours de révolution autour du diamètre. La surface diffuse suivant la Loi de Lambert.

La luminance au point d'impact dans une direction faisant un angle  $\alpha$  avec le diamètre est donné par la relation

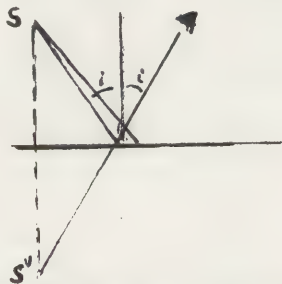
$$L = \frac{I}{S \cos \alpha}$$

$S$  étant la surface constante observée.

On voit que  $L$  est constant et égal au diamètre du cercle.

Résultat : La luminance est constante dans toutes les directions.

Puisque aucune direction n'est privilégiée on peut dire par opposition à la surface spéculaire que la surface est mate. fig



Réflexion spéculaire : l'oeil voit l'image de la source  $S'$  d'où semblent provenir les rayons

Dans le cas d'une réflexion diffuse les rayons proviennent de toutes les directions et l'oeil ne peut localiser l'image .

Traduisons cet effet physique :

Quand la surface est mate l'oeil qui observe la surface ne perçoit aucune variation de luminance dans son champ visuel par rapport au reste de la surface quel que soit le déplacement de son oeil.

Quand la surface présente un certain brillant il perçoit sur celle-ci une variation de luminance liée à la réflexion spéculaire plus ou moins grande dans la direction considérée.

Naturellement le phénomène tient à la nature de la surface. Une surface peut être considérée comme formée de particules élémentaires de dimensions variables. Les surfaces minuscules de ces grains sont courbes mais peuvent présenter des facettes planes. Vue au microscope des sommets de particules ne sont pas tous situés au même niveau de sorte qu'il existe des crêtes et des creux répartis au hasard. Quelle que soit alors l'orientation du faisceau incident les réflexions s'effectuent au hasard. C'est le cas d'une couche de poudre étendue sur un plan.

La situation est différente si les grains sont fixés par un liant. Dans ce cas une partie la lumière est réfléchié spéculairement par la surface rendue unie par le liant.

Une autre partie pénètre dans la couche et après de multiples réflexions et réfractions sur les grains entourés de liant d'indice différent émerge de la surface. L'ensemble de deux lumières donne l'aspect intermédiaire des surfaces dont la matité n'est pas complète.

Il existe des moyens de contrôler la matité ou le brillant des surfaces. Les appareils délicats à mettre en oeuvre doivent répondre à deux principes

1 - Les résultats de mesure de 2 surfaces donnant la même sensation de brillant doivent être égaux.

2 - Les valeurs obtenues, supérieures et inférieures données par les mesures doivent correspondre aux sensations respectives de plus grand et de plus petit brillant.

Un indice de brillant s'exprime par une relation assez compliquée et jusqu'ici on peut encore considérer que la solution simple de ce problème n'est pas encore trouvée.

75/16/1-8

Bibliographie sommaire:

H.A.E. KEITZ: Light calculations and measurements.  
(Mac Millan, London 1971)

G. KORTUM: Reflectance spectroscopy.  
(Springer Verlag, Berlin - New-York 1969)

COHU MERRI: Photométrie éclairage.  
(Masson & Cie, Paris 1966)



PROBLEM ON COMBATING THE MOULD FUNGI DESTROYING THE  
PAINTING WORK

L.L. Voronina

USSR

Mould growth can vegetate on all the subjects which are composed of organic substances. Works of painting are not the exception to the rule, as painting materials used for its creation consist of organic substances partly or completely. All kinds the artistic works painted in various technichs are damaged by mouldiness. though they are not affected in equal degree. More often the mould fugni are found on easel tempera painting works.

The explanation of this fact is not only in the difference between nourishing properties and hyroscopic ability of the materials by means of which works of painting are created, but various ecological conditions. As a rule museums are heated, the temperature being within the limits 18-20°, and there exists a difference between t-re in summer and in winter up to 27°C that results in relative higher humidity of air, creating favourable conditions for development of the mould. At present more than 100 Rinds of fugni discovered on the painting works are has been isolated and separated. The mould when grown on the painting works are extremly

harmful. Their effects on the painting may be divided on mechanical and chemical one. Mechanical effect is that the mould fungi when inculcated into the structure of painting loosen and weaken it. Besides that plaster mould cover the painting distorting its appearance.

Chemical activity is the most dangerous one for the painting. Building up food for mould fungi is dependent on the ferment decomposition and utilization of the substances which are a part of paintings components.

As a result of these processes materials of which the painting work is made are weakened at first, then they are destroyed significantly.

More often the mould affections appear on the canvas. The existence of glue the canvas is treated by which before coating the ground materials is favourable for the growth of the mould fungus for mould growth. As well cellulose is diet. The subsequent development of the mould may be at the expense of binding media which is contained in the ground. The linking one of the paint layer is a good source of nourishing. All these conditions favour the intensified growth of the fungi which having grown on the canvas may pierce through the painting. It is accompanied with weakening and loosening the elastic properties by fibres of canvas, flaking the ground, scaling of, and dispersing the paint layer.

The organic acids which secreted by the fungus promote the acceleration of these processes. That is why working out the measures of combating the mould fungus becomes the problem of paramount importance.

Not long ago there hadn't effective and enough safety way of disinfection used in restoration practice.

Choosing the type of fungicide one proceeded from two obligatory assumptions:

a) fungicide must be most efficacious for all fungus infection;

b) an effect of fungicide on paint film must be slight minimum, i.e. more less than an effect of the mould growth itself on paint film.

Much of fungicides which belong to various groups of chemical compounds were tested in the course of the experiments but attention was drawn to the substances of a group of quaternary salts of ammonium with the useful properties in particular.

Quaternary salts of ammonium have powerful effect on various fungus growth and long ago have been used as a desinfectant in medicine and fooding industry. Our attention was attracted by the fact, that alongside with antifungus properties the ammonium salts possess such properties as can be used in restoration practice. Being surface active substances quaternary ammonium salts moisten the surface under treated well penetrating deeply into cracks and pores of the subject under treated. All the salts solve in a great number of solvents used in restoration practice (water, alcohols and the others). Much of solutions of salts are colourless or coloured slightly, PH of these solutions are 7 or close to this value. The positive property is its stability both in the solid state and in solution.

Quaternary salts possess weak washing properties that may be used in restoration.

Along with the other fungicides solutions of quaternary salts of ammonium were tested as disinfectants on the surface affected with mould growth. The results of the tests permitted one to give ammonium salts over



other fungicides. By practical consideration suitable concentrations of fungicide solution and a dose of solution per unit of the surface under treated have been obtained.

Eight samples from those under test have been selected. To determine the influence of the fungicides selected at the painting we carried out some experiments. These experiments permitted us to distinguish disinfectants according to the degree of its influence at the painting and to select the most harmfulless one of them.

The influence of the disinfectants on painting has been studied on works of oil and tempera painting dated XX and XIX cc. accordingly and on various paint media such as collection oil and tempera paints, fish glue, varnish mastic etc. The influence is determined both at the point of the treating the sample and in the process of its keeping. In the last case the method of natural making old is applied along with accelerated artificial one.

As a result of the experiment when performed it was recommended two salts of ammonium to introduce in restoration practice - quartolit, qatamin A. These two substances the above mentioned are applied as 3% at cone 3% solutions, 125 m solution being taken for the treatment of 1 m<sup>2</sup> of surface.

This method permit us not to disinfect damaged painting but to protect in it from secondary infection as fungicidal solution isn't removed from the surface under treatment.

The conservative substances are used to protect some materials, used in restoration and painting materials which are less resistant and which in first



turn glued paints and grounded canvas supports belong to. Up to the present phenol is used to prevent grounded support from destruction it by means of micro-organisms but treatment with phenol proved small efficacions. Regarding closely phenol has been proved to favour flourishing the moult growth.

In VCNILKR new way of protection of artistic canvas with the aim of nipagin (metyl ether paraoksibenzöl acid). The way is to place fungicide on yarn together with size. The amount of fungicide must be 1% of weight of canvas.

This protects the work of art from mouldiness. When canvas is protected with phenol, the last one is introduced into ground. Phenol is shown to act with zink white to result in developing mouldiness.

As a result of such a reaction phenol and a part of zink white are linked. The last one posseses the ability to stop the development the mouldiness.

Secondly slight efficiency of protection with phenol results from that fat that the canvas itself is the diet for fungi. The new way of protection is more efficacions as the canvas itself is protected with nipagin, and ground is not protected supplementarily as zink white en it are good fungicide. On a photograph samples of grounds after tests (mauld stablity) are shown.

- 1) ground without fungicide
- 2) with phenol
- 3) with nipagin

At present new approach of protection of glue paints ( casein -oil tempera and guache is workdout. The variety of materials used for preparing the paints gives the right to come to conclusion that there is no gene-

75/16/2-6

ral fungicide for all the paints, which would mut the cases for fungicide. As results of many experiments show the fungicide efficacions for one paints become unprotective for other ones. This fact is explained with the ability of some pigments to come into action with fungicides, as a result of this reaction new compound is obtained, which isn't fungicide.

Beside that the fact is that optimum amounts of one and the same fungicide are different for various paint

As a result of investigation when carried out the recommendation will be established touching upon the choice of fungicide and optimum of its concentration for each paint.

# ÉTUDE PRÉALABLE AUX PROCÉDÉS DE CONSERVATION DES BOIS POLYCHROMES PAR POLYMÉRISATION IN SITU

Suzy Delbourgo

Laboratoire de Recherche des Musées de France  
Palais du Louvre  
75001 Paris  
France

## Sommaire

En collaboration avec le CEN Grenoble, le Laboratoire de Recherche des Musées de France a effectué sur un certain nombre d'échantillons de bois polychromes anciens une série d'essais afin de tenter d'établir si le procédé de consolidation "imprégnation sous vide - polymérisation aux rayons gamma" ne risquait pas d'altérer les polychromes.

Les études effectuées ont consisté à étudier la stratigraphie des couches picturales, la nature des pigments et des liants, et à mettre en évidence les changements de couleur et d'aspect et les modifications éventuelles de morphologie des couches après traitement.

Les techniques utilisées ont été celles de la microscopie optique (examen des coupes perpendiculaires) et de l'analyse physico-chimique (microfluorescence X, tests de coloration et chauffages sur coupes minces).

Une première série d'expériences a porté sur l'étude des effets de l'imprégnation d'un échantillon de dorure par différents monomères et a conduit à des résultats satisfaisants quant à la cohésion de l'échantillon examiné.

Dans une seconde étude, les examens ont été effectués sur douze échantillons de bois polychromes anciens de provenances diverses. Après imprégnation dans la résine styrène-polyester, certaines modifications de la couleur et de l'aspect de surface ont été constatées pour quelques échantillons, mais il ne se produit aucune altération de la cohérence des couches entre elles.

L'étude doit se poursuivre par des contrôles de pénétration de la résine à l'intérieur des couches de polychromie (par tests sur coupes minces) et par des essais de vieillissement accéléré des échantillons traités.

Dans le cadre du projet Nucléart qui vise à appliquer les méthodes nucléaires à la conservation des oeuvres d'art, le CEN Grenoble a entrepris des essais de consolidation des bois archéologiques par imprégnation sous vide d'un monomère et polymérisation in situ sous l'influence d'un rayonnement gamma. Il était normal de se poser la question de savoir si ce procédé ne risquait pas de provoquer par voie de conséquence des altérations lorsqu'il s'agissait de bois anciens portant des décors polychromes.

En collaboration avec le CEN de Grenoble, le Laboratoire de Recherche des Musées de France a effectué une étude comparative en appliquant les méthodes qui nous sont usuelles de l'examen des peintures et qui procèdent de l'examen microscopique de coupes d'échantillons et de l'analyse microchimique.

#### ESSAIS de DIFFERENTS MONOMERES

Dès 1971, une première série d'expérience a été réalisée au Laboratoire sur l'imprégnation dans différents monomères d'un fragment de bois polychrome présentant l'intérêt d'avoir deux couches superposées de dorure.

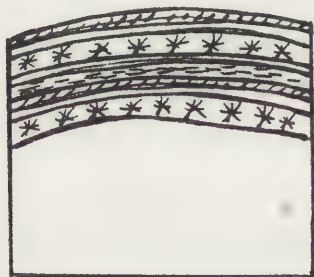
L'imprégnation a été effectuée sous vide, utilisant successivement les quatre monomères suivants : méthylmethacrylate, styrène, polyester, et styrène-polyester.

L'état des dorures après imprégnation a été contrôlé au microscope.

#### Protocole expérimental et résultats obtenus

Cette première série expérimentale a concerné l'imprégnation d'un bois de colonne sculpté et doré provenant d'un retable de Collioure et datant du XVII<sup>ème</sup> siècle.

Le bois comportait en surface deux couches de dorure, isolées par un vernis et un encollage : une première couche originale et posée sur enduit et assiette, et une seconde couche, de restauration, également posée sur enduit et assiette, comme le montre le schéma ci-dessous :



- (0) Bois
- (1) Gesso original degypse et colle
- (2) Assiette à l'ocre et blanc d'oeuf
- (3) Feuille d'or originale
- (4) Vernis épais oléorésineux
- (5) Encollage à la colle de gélatine
- (6) Enduit de restauration au carbonate de calcium et colle
- (7) Assiette à l'ocre
- (8) Feuille d'or de restauration



Les échantillons de bois d'un volume de 20 mm<sup>3</sup> environ ont été imprégnés sous vide jusqu'à imprégnation à coeur de la résine. Après traitement, ils ont été inclus dans une résine polyester et polis sur une section perpendiculaire aux couches de dorure. L'étude microscopique des échantillons ainsi préparés -en permettant l'examen de l'adhérence des couches entre elles et de leur cohésion- rend compte de l'état de conservation des dorures après imprégnation.

Ces essais bien que limités à des pigments dispersés dans un liant aqueux avaient déjà montré que le traitement subi par le bois peint n'avait pas eu d'influences néfastes quant à la cohésion propre de l'échantillon et à la qualité de la liaison entre le film polychrome et son support de bois.

#### ESSAIS DU STYRENE-POLYESTER SUR DIFFERENTES POLYCHROMIES

C'est en 1974 qu'avec le CENG des essais plus complets ont été effectués portant véritablement sur la polymérisation sous rayons gamma, base du procédé de consolidation appliqué et où nous avons effectué les mêmes contrôles sur des échantillons de bois polychromes anciens traités à Grenoble.

Il s'agit de :

- huit bois polychromes de Bourgogne provenant du Musée de Dijon.
- deux bois de roues de carrosse provenant du Musée de Compiègne.
- deux bois égyptiens provenant du département des Antiquités Egyptiennes du Musée du Louvre.

Parallèlement à notre étude, le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques a entrepris un travail analogue, mais en se constituant ses propres étalons de bois peint.

#### Protocole expérimental et résultats obtenus

Le détail du procédé d'imprégnation et de polymérisation sous rayons gamma sera décrit ailleurs par les spécialistes du CENG.

Une seule résine a été utilisée : il s'agit d'une résine styrène-polyester.

Cette étude a porté sur un certain nombre d'échantillons en grandeur réelle de bois de nature variée et de polychromie différente, en vue d'étudier la stratigraphie des couches picturales, la nature du pigment, celle du liant, et de mettre en évidence les changements de couleur et d'aspect ainsi que, par l'examen microscopique des coupes, les modifications éventuelles de morphologie des couches.

Nous donnons ci-après sous forme tabulée l'ensemble des observations effectuées :

Nos	Description avant imprégnation	Composition de la polychromie	Remarques après imprégnation
1	Bourgogne Dorure Très faible adhérence de polychromie au support de bois	(0)Bois (chêne) (1)Enduit ocre jaune et caille (2)Couche blanc de plomb et huile (3)Ocre jaune et huile (4)Jaune de plomb et huile (5)Mixture résine et huile (6)Feuille d'or mince	Bonne adhérence au support Légère transformation de l'aspect de l'or devenu plus mat
2	Bourgogne Peinture bleue XIXème siècle Couleur bleue Munsell 7,5 PB 7/6 Très bonne adhérence	(0)Bois (épicéa) (1)Enduit passé en plusieurs couches de carbonate de calcium et colle (2)Couche bleue pauvre en liant bleu organique et blanc de zinc	Renforcement de la couleur bleue Munsell 7,5 PB 6/8
3	Bourgogne Lambris XVIIIème siècle Très mauvaise adhérence de la polychromie Fixation avant traitement avec colle mowilite cire gomme laque	(0)Bois (tilleul) (1)Enduit carbonate de calcium et colle (2)Couche très mince à l'ocre; liant indéterminé (3)Couche noirâtre très mince contenant des traces d'ar- gent	Bonne adhérence des couches refixées à la cire Mauvaise adhérence des couches refixées à la mowilite Adhérence médiocre des couches non refixées Disparition des couches refixées à la gomme laque et de l'enduit aux endroits où il n'était pas recouvert de couleur.

Nos	Description avant imprégnation	Composition de la polychromie	Remarques après imprégnation
4	Bourgogne XVIII <sup>e</sup> siècle Couleur rouge Munsell 5,0 R 5/8 Mauvaise adhérence au sup- port. Fixation à la cire avant traitement	(0)Bois (tilleul) (1)Enduit blanc épais au car- bonate de calcium et colle (2)Couche rouge au vermillon et minium pauvre en liant (probablement résineux)	Très bonne adhérence des parties refixées à la cire L'adhérence reste mauvaise pour les parties nonrefixées Légère modification de la couleur rouge:Munsell 5,0 R 5/10
5	Bourgogne Polychromie verte Couleur bleu vert clair : Munsell 5,0 GY 5,5/2 Bonne adhérence au support	(0)Bois (tilleul) (1)Enduit blanc au carbonate de calcium et huile (2)Vert de gris à la résine (3)Bleu de cuivre à l'huile (4)Terre verte à l'huile (5)Bleu de cuivre et jaune de plomb à l'huile	Bonne adhérence mais léger tressaillage de la couche colorée, et modification de la couleur jusqu'au bleu vert foncé : Munsell 10,0 G 5/2
6	Bourgogne Polychromie rose Bonne adhérence et couche picturale solide, mais bois très mou.	(0)Bois (tilleul) (1)Enduit blanc au carbonate de calcium et colle (2)Plusieurs couches minces de blanc de zinc et ocre à l'huile	Léger tressaillage de la couche colorée Pas de modification de la couleur

Nos	Description avant imprégnation	Composition de la polychromie	Remarques après imprégnation
7	Bourgogne Polychromie jaune - Début XVIII <sup>e</sup> siècle Bonne adhérence	(0)Bois (noyer) (1)Couche mince de blanc de plomb à l'huile (2)Couche mince de jaune d'ocre	Pas de modification Bois plus foncé
8	Bourgogne - Lyon - Dorure Dorure en très bon état	(0)Bois (pin) (1)Gesso épais au gypse et colle (2)Assiette mince à l'ocre et blanc d'oeuf (3)Mince feuille d'or	Pas de modification Bois plus foncé
9	Compiègne -roue de carrosse Adhérence moyenne au support	(0)Bois (hêtre) (1)Enduit mince de blanc de plomb et huile (2)Couche d'ocre brun rouge à l'huile qui se clive de l'enduit (3)Vernis riche en huile	Présence de résine d'imprégnation dans les lacunes entre les couches  Tressailage de la couche de polychromie



	Description avant imprégnation	Composition de la polychromie	Remarques après imprégnation
10	Compiègne, Roue de carrosse Bonne adhérence au support	(0)Bois (hêtre) (1)Cinq couches à l'huile vert de cuivre, jaune ocre, blanc de plomb et rouge vermillon (2)Vernis épais à l'huile (3)Trois couches à l'huile jaune ocre, bleu de cuivre, bleu de Prusse (4)Vernis épais à l'huile	Pas de modification Bois plus foncé
11	Egypte - Tête animale Il ne reste en surface qu'un enduit blanc pulvérulent	(0)Bois(tropical) (1)Enduit blanc au carbonate de calcium et traces de liant protéinique (probablement caséinate)	La couche d'enduit blanc, seule présentea peu près complètement disparu -Bois plus foncé
12	Egypte - Tête humaine	(0)Bois (tropical) (1)Enduit de gros grains de carbonate de calcium à liant indéterminé (2)Couche noire épaisse : bitume à l'huile et no. de carbone	Etat satisfaisant

Outre les observations de modification de couleur et d'aspect, et l'examen microscopique des coupes de polychromie avant et après imprégnation, nous avons tenté de mettre au point une méthode d'examen de la pénétration de la résine à l'intérieur des coupes, en utilisant la technique de coloration sur coupes minces employée pour l'identification des liants de peinture. A l'aide du réactif Neo Carmine n° 5 (Fesa-go-Heidelberg), colorant spécifique des fibres artificielles (polyester, etc...), nous avons dans une première étape examiné les échantillons n° 2 (polychromie à la colle) et n° 5 (polychromie à l'huile). Sur l'échantillon n°2 dans lequel la couche colorée est très pauvre en liant, ainsi que la partie supérieure de l'enduit, il semble que la résine polystyrène polyester ait pénétré dans les parties contenant peu de liant, corroborant ce qui a été observé par ailleurs sur les coupes. Par contre, sur l'échantillon n°5 aucune modification après l'imprégnation ne semble apparente.

En conclusion, il semble que l'on puisse tirer des études que nous avons faites un certain nombre de remarques que l'on peut grouper de la manière suivante :

1° dans quelques échantillons (n° 2, 4 et 5), on observe après imprégnation des modifications de couleur. Dans deux de ces cas, on est en présence d'échantillons pauvres en liant. Il semble donc que dans les cas où le liant fait défaut, la résine pénètre dans la couche picturale et une altération de la couleur par la résine est rendue possible, comme le confirme l'examen des lames minces.

2° dans d'autres cas (échantillons n°5, 6 et 9) on a pu observer un tressailage de la couche de couleur avec parfois introduction de la résine d'imprégnation dans les lacunes entre les couches.

3° les couches pulvérulentes en surface (échantillon n°3 et 11) disparaissent pendant le traitement.

4° en cas de mauvaise adhérence des couches au support avant traitement, ce qui nécessite un refixage préalables, seules les couches refixées à la cire présentent après traitement une adhérence convenable. L'adhérence est mauvaise pour les couches refixées à la mowilite, tandis qu'elle reste médiocre pour les couches non refixées. Les couches refixées à la

gomme laque semblent avoir disparu pendant le traitement.

Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus que la méthode d'imprégnation et de polymérisation in situ devrait être appliquée sous le contrôle rigoureux d'examens de laboratoire sur des échantillons représentatifs. Comme nous l'avons montré il existe dans certains cas - mauvaise adhérence, manque de liant - des risques clairs de modification de la polychromie et peut être une action sur la cohésion de la couche picturale.

Nous pensons avoir proposé une méthode valable de contrôle qui mérite d'être approfondie et appliquée à un plus grand nombre d'échantillons . Il reste également à effectuer des essais de vieillissement artificiel des échantillons traités afin d'étudier leur comportement dans le temps.





## CONSOLIDATION DES CALCAIRES PAR "IMPREGNATION-IRRADIATION GAMMA" - RÉSULTATS DES CONTRÔLES

R. Ramière et C. de Tassigny

Centre d'Études Nucléaires de Grenoble  
Cedex No. 85, 38 Grenoble Gare, France

### RESUME

La méthode mise au point au Centre d'Études Nucléaires de Grenoble (France) consolide les pierres par imprégnation d'une résine styrène/polyester liquide, polymérisée à l'aide du rayonnement gamma.

Cette méthode s'applique à des pierres transportables dans le laboratoire de traitement.

Les résultats des contrôles effectués sur 6 natures de calcaires français permettent de chiffrer les améliorations apportées par le traitement.

Ont été étudiés :

- les possibilités de migration de l'eau dans les pierres : l'obturation des pores de la pierre par la matière plastique diminue dans de très grandes proportions la porosité (de 86 à 94 % selon les natures étudiées) et supprime quasiment la remontée capillaire.

- l'augmentation des propriétés mécaniques de la pierre imprégnée : les résistances à la compression et à la traction par flexion (qui peuvent passer de 1 à 10), la vitesse de propagation du son, le module d'élasticité dynamique, la dureté superficielle. L'augmentation qui est fonction du taux d'imprégnation, est donc plus sensible pour les pierres les plus poreuses.

- la tenue au gel-dégel est accrue. On peut donc envisager de placer une pierre traitée en extérieur.

- un vieillissement artificiel accéléré modifie peu l'aspect de surface de la pierre et entraîne des diminutions de poids négligeables.

Les premiers résultats de traitement d'objets d'art altérés, de petites dimensions, sont satisfaisants. La consolidation de pièces plus importantes peut être envisagée.

### INTRODUCTION

Depuis que se pose le problème de la conservation de la pierre, beaucoup de traitements ont été proposés pour tenter de le résoudre. Les résultats souvent désastreux de procédés de consolidation trop superficiels incitent à la prudence les responsables des musées ou des monuments historiques avant l'application d'une nouvelle méthode. Il faut toutefois progresser dans la recherche de solutions car l'altération de la pierre prend souvent des proportions catastrophiques.

Pour ne pas renouveler les erreurs du passé, avant l'utilisation d'un procédé nouveau sur un monument ou une statue altérée, il est évidemment nécessaire de pratiquer de nombreux contrôles sur des éprouvettes de pierre pour mieux connaître les possibilités et les limites de l'intervention.

Les problèmes ne sont pas à la même échelle pour la consolidation d'un monument ou pour celle d'une statue ou d'un élément sculpté susceptible d'être déposé :

Dans le premier cas, le traitement doit être obligatoirement effectué in-situ,

Dans le deuxième cas, le déplacement de la pièce altérée permet un traitement en laboratoire.

Depuis plusieurs années, le Commissariat à l'Energie Atomique en son Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE (CENG) met au point une méthode de traitement par imprégnation d'une résine et son durcissement par irradiation gamma ; cette méthode ne s'adresse qu'à des objets susceptibles d'être déposés.

#### LES PHASES DU TRAITEMENT

Le but du traitement est de consolider la pierre et d'arrêter le processus d'altération en obturant les pores du matériau ; par la limitation de la migration de l'eau dans la pierre, on empêche l'altération par le gel et la cristallisation des sels solubles en surface qui provoque l'exfoliation de la pierre.

Le traitement comprend deux phases distinctes :

- imprégnation :  
mise sous vide partiel de l'objet à traiter, puis imprégnation avec une résine ou un monomère liquide.
- polymérisation par irradiation gamma :  
le rôle d'initiateur de radicaux libres joué par le rayonnement gamma lui permet de former des polymères à partir de corps organiques disposant de liaisons éthyléniques.

Pour une pierre à pores fins, le temps d'imprégnation peut être prolongé à volonté afin d'obtenir une pénétration en profondeur de la matière consolidante ; son durcissement n'intervient que lorsque l'objet imprégné est mis en présence du rayonnement gamma : ces possibilités spécifiques de la méthode mise au point au CENG permettent ainsi d'éviter un traitement trop superficiel. La résine employée au cours de cette étude est une résine styrène-polyester (produit Rhône-Progil : stratyl A228)

#### CONTROLES EFFECTUES SUR DES PIERRES CALCAIRES

L'aspect d'une pierre traitée ne peut être qu'un des éléments de choix d'une méthode de consolidation. Il faut étudier aussi les modifications apportées à la pierre par le traitement, en particulier :

- migration de l'eau dans une pierre traitée
- propriétés mécaniques
- tenue au gel-dégel
- vieillissement artificiel etc ...

Compte tenu du nombre important d'éprouvettes nécessaires pour faire ces contrôles, il serait difficile d'obtenir une bonne homogénéité dans l'échantillonnage provenant de pierres "anciennes" altérées ; C'est pour cette raison que les essais ont été pratiqués sur des calcaires "modernes", c'est à dire récemment extraits de carrières.

Il s'agit des calcaires français suivants : MASSANGIS, LE PULEY, TERVOUX, SAVONNIERES, SAINT PIERRE AIGLE et VASSENS (1)

Les contrôles ont été effectués au Centre Expérimental de Recherches et d'Etudes du Bâtiment et des Travaux Publics-PARIS.

Les mesures données dans la suite sont la moyenne de 3 ou 6 valeurs ; les éprouvettes ont pour dimensions 7 x 7 x 7 cm ou 7 x 7 x 28 cm selon les essais.

#### 1°/ Etude de la migration de l'eau dans une pierre traitée

##### a/ porosité de la pierre.

Elle est mesurée par imbibition d'eau sous vide (2)

Nature de pierre	M	LP	T	SA	SP	V
Porosité avant traitement (%)	11,9	15,0	24,3	33,5	39,5	39,5
Porosité après - (%)	0,8	0,8	1,8	2,1	3,8	5,3
Diminution de la porosité (%)	93	94	93	94	90	86

Tableau I - Mesures de la porosité

On note donc une diminution importante de la porosité : de 86 à 93 % selon les natures de pierres.

(1) dans les tableaux qui font suite, ces différents calcaires seront notés respectivement : M, LP, T, SA, SP, V -

(2) norme AFNOR B 10506 -

75/18/2-4

b/ remontée capillaire (1)

Elle est quasiment inexistante dans une pierre traitée, puisqu'elle diminue de 98 à 100 % selon les natures.

Cette première série d'essais montre donc l'efficacité du traitement pour limiter la migration de l'eau. Le matériau acquiert de plus de nouvelles propriétés mécaniques :

2°/ Etudes des propriétés mécaniques

a/ résistance à la traction par flexion (2) et à la compression (3)

Nature de la pierre	M	LP	T	SA	SP	V
Résistance à la traction par flexion:						
avant ( $N/mm^2$ )	12,9	10,7	4,8	3,2	3,7	1,6
après ( $N/mm^2$ )	21	17,8	27,8	21,7	20,8	17,1
gain (%)	63	66	480	580	460	970
=====						
Résistance à la compression:						
avant ( $N/mm^2$ )	84,1	69,8	30,0	17,8	14,2	8,6
après ( $N/mm^2$ )	162,5	97,2	149,2	116,3	128,3	99,7
gain (%)	93	39	400	550	800	1060

Tableau II - Mesures de la résistance à la traction par flexion et de la résistance à la compression.

On constate que l'amélioration est d'autant plus sensible que l'imprégnation a été plus importante, c'est à dire pour les pierres les plus poreuses avant traitement (4)

(1) norme AFNOR B 10.502

(2) " " B 10.510

(3) " " B 10.509

(4) Pour la pierre du Puley, on note une amélioration moins importante car l'imprégnation n'a pas été réalisée à coeur (40 mm sur 70 mm d'épaisseur) par suite du faible diamètre des pores. La modification des conditions opératoires du traitement pourrait permettre une imprégnation plus complète.



b/ vitesse de propagation du son et module d'élasticité dynamique.

La mesure de la propagation longitudinale du son (1) est de plus en plus employée comme moyen non destructif pour la classification d'une pierre calcaire ; elle est fonction directe des propriétés élastiques et de la résistance à la compression du matériau.

Le module d'élasticité dynamique par résonnance longitudinale (2) permet aussi de contrôler les variations des qualités de la pierre amenées par le traitement.

Nature de la pierre	M	LP	T	SA	SP	V
Vitesse de propagation du son :						
avant (m/ s)	5200	4150	3225	3180	2920	2520
après (m/ s)	5577	4940	4575	4410	4100	3655
gain (%)	7	18	41	38	40	47
module d'élasticité dynamique :						
avant (N/mm <sup>2</sup> )	49200	33400	17800	16000	12600	7300
après (N/mm <sup>2</sup> )	57600	44100	35700	32200	27100	19400
gain (%)	17	32	101	99	123	163

Tableau III - Mesures de la vitesse du son et du module d'élasticité dynamique

L'augmentation de ces deux paramètres tient compte du taux d'imprégnation des pierres.

#### c/ dureté superficielle

On mesure la largeur de la rayure obtenue par une pointe d'acier sur la surface de l'éprouvette (3)

(1) norme AFNOR B 10.505

(2) projet de norme AFNOR B 10.511

(3) norme AFNOR B 10506

Nature de la pierre	M	LP	T	SA	SP	V
Largeur rayure avant (mm)	0,4	0,5	1,6	1,3	1,7	2,0
Largeur rayure après (mm)	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	1,1
Gain (%)	0	0	62	55	66	45

Tableau IV - Mesures de la dureté superficielle

Si l'amélioration est nulle pour les pierres peu poreuses (M, LP) le traitement diminue l'écart entre les diverses natures des pierres étudiées : il tend à donner aux pierres les plus tendres la dureté superficielle des calcaires plus fermes.

Pour la pierre de Vassens, l'amélioration est moins sensible à cause de sa porométrie (pierre à gros pores).

### 3° Tenue au "gel-dégel"

Les pierres subissent des cycles de 12 h : gel durant 6h à  $-15^{\circ}\text{C}$  dégel durant 6h dans l'eau qui se stabilise à  $+3^{\circ}\text{C}$  (1) - MAMILLAN (2) indique les possibilités d'utilisation de la pierre dans une construction suivant le nombre de cycles de gel et de dégel pendant lequel tient le matériau avant que l'on observe une diminution de la qualité (altération observable, diminution du volume apparent ou diminution du module d'élasticité dynamique)

- de 0 à 50 cycles : emploi en élévation
- de 50 à 100 cycles : emploi en élévation, rejaillissement revêtement
- de 100 à 200 cycles : emploi en élévation, rejaillissement revêtement, bandeau, corniche
- de 200 à 300 cycles : emploi en élévation, rejaillissement revêtement, bandeau, corniche, balcon socle
- plus de 300 cycles : emploi en élévation, rejaillissement, revêtement, bandeau, corniche, balcon socle, bassin, pile en rivière.

(1) projet de norme AFNOR B 10513

(2) MAMILLAN M. "Pathologie et restauration des constructions en pierre" - Centre International d'Etudes pour la Conservation et la Restauration des biens culturels - ROME - 1972 p.24

Ces indications permettent de mieux apprécier les améliorations apportées par le traitement d'imprégnation.

On note une bonne tenue pour plusieurs pierres (M, LP, SA, V), même pour la pierre du Puley qui n'est pas imprégnée à coeur ; les résultats sont mauvais pour Tervoux et médiocre pour Saint Pierre Aigle où s'opère un écaillage superficiel dû à l'inhomogénéité de l'imprégnation en surface ("traitement A").

Grâce à la modification du mode opératoire ("traitement B"), la tenue du gel-dégel des pierres de Tervoux et de Saint Pierre Aigle a été notablement augmentée - (3). Pour cela, on a supprimé le rinçage des pierres dans du styrène pur, après l'imprégnation.

Nature de la pierre	M	LP	T	SA	SP	V
Nombre de cycles amenant des altérations						
pierre non traitée	374	148	67	104	43	37
pierre traitée "A"	>310 arrêt des essais (4)	>310 arrêt des essais	59	265	92	166
pierre traitée "B"			>280 arrêt des essais		>280 arrêt des essais	

Tableau III - Tenue au "gel-dégel" -

La pierre de Tervoux, par exemple, qui s'écaille en surface à 59 cycles si on effectue un rinçage, demeure intacte après 280 cycles, sans rinçage.

Le manque de tenue aux alternances "gel-dégel" est l'une des raisons qui interdit l'application de certaines méthodes de traitement de consolidation ; l'ensemble des résultats obtenus pour la méthode "imprégnation-irradiation gamma" montre au contraire un bon comportement qui se révèle très important pour le traitement des pierres altérées remises en extérieur.

(3) les essais n'ont pas été repris pour les 4 autres natures de pierre (M,LP,SA,V). On peut penser que l'on aurait amélioré aussi leur tenue au "gel-dégel".

(4) l'essai a été poursuivi jusqu'à 378 cycles pour la pierre de .../

75/18/2-8

- (4) .../ Massangis non traitée (1 éprouvette fissurée à 374 cycles, 2 intactes à 378); il a été arrêté à 310 cycles pour la pierre traitée (aucune altération sur les 3 éprouvettes)

#### 4° Vieillissement artificiel accéléré -

Les procédés de vieillissement artificiel accéléré ne remplacent pas l'épreuve du temps et la multiplicité des causes naturelles de dégradation. Leurs résultats permettent cependant de comparer des méthodes de traitement de la pierre et de proposer les meilleurs domaines d'application.

On fait subir aux pierres le cycle suivant :

- aspersion d'eau du réseau pendant 1/2 heure
- exposition à la vapeur d'eau "
- maintien en atmosphère sulfureuse (1 % en volume) pendant  $\frac{1}{2}$  h
- exposition aux rayons ultra-violets à 60/65°C pendant 1h <sup>2</sup>

Puis on compare l'aspect (observation visuelle) entre des pierres traitées et non traitées, vieilles et non vieilles.

D'une manière générale, après 60 cycles, ce vieillissement accéléré aux agents atmosphériques n'entraîne pas d'altération visible, de variation de poids (1) ou de changement de colorations important :

- Pour Massangis, le Puley et Savonnières, le vieillissement accentue légèrement leur coloration par rapport aux pierres imprégnées non vieilles.
- Pour Tervoux, Saint Pierre Aigle et Vassens, elles retrouvent après vieillissement une coloration très proche de celle de la pierre naturelle.

#### PERSPECTIVES POUR LES TRAITEMENTS D'OBJETS D'ART

Les essais précédents montrent les améliorations apportées à la pierre par l'imprégnation à l'aide d'une résine ; son durcissement par le rayonnement gamma permet d'obtenir une imprégnation profonde en prolongeant la durée. La possibilité de réutilisation de la résine résiduelle réduit sensiblement le prix de revient.

Les traitements d'objets de petites dimensions se sont révélés pleinement satisfaisants ; il s'agissait de statues, chapiteaux, moules préhistoriques altérés bien que conservés en intérieur.

Pour la consolidation de pierres en extérieur qui peuvent être déposées, le même traitement est envisageable à la vue des résultats d'essais "gel-dégel".

---

(1) perte de poids inférieure à 0,8 %.



Cette étude n'ayant portée que sur six natures de calcaires français, il paraît nécessaire de pratiquer des contrôles avant traitement sur une pierre de même nature que la pièce à consolider : en particulier, les essais "gel-dégel" semblent particulièrement importants pour une pierre qui est soumise à des variations thermiques et aux attaques du gel.

Pour mieux connaître les possibilités réelles de la méthode, il faut maintenant pratiquer des traitements d'objets en extérieur altérés et observer au cours des années à venir leur "vieillesse naturelle". A l'occasion de tels traitements, il faudra aborder des problèmes communs avec d'autres méthodes, comme la dépose, le transport ou le nettoyage de la pièce à traiter. Divers organismes nationaux ou internationaux de la conservation ont déjà acquis une expérience dans ces domaines ; grâce à leur collaboration, la méthode "imprégnation-irradiation gamma" pourra ainsi être complétée.



## EXPERIMENTAL RESULTS ON IRRADIATED TERRA COTTAS

E.G. MavroyannakisN.R.C. Democritos  
Athens  
Greece1.- Introduction .

The combination of natural materials and man-made substances to form composite materials, has many advantages and allows the development of new materials. Recently the good physical properties of polymers have been applied to improve the performances of conventional materials like wood and concrete .

The availability of nuclear radiation sources has stimulated the study of the methods, which allows the incorporation of polymers into natural materials .

The composite materials are made by the impregnation of porous substances with monomers, which are subsequently polymerized by gamma-ray radiation . In such materials there is a close association between the polymers and the particles of the original substrate .

We have used modern and ancient terra cottas as substrate material, for the development of new products which resist desintegration when exposed to ambient conditions for very long periods of time .

The preparation of the terra cottas composite material is described in an other paper /1/ .

2.- Impregnation by Vinyl Acetate .

The vinyl acetate is a liquid, has boiling temperature of 73°C and requires polymerization gamma-ray doses around one MRad .

a) Results on modern terra cottas . We have used small replicas of ancient Greek pottery, produced now in Amaroussion, a suburb of Athens, where a great variety of forms, sizes and quality are found . Up to this moment small sizes of pottery is used in our experiments because of limitations of our irradiation chambers .

Impregnation is carried out under ambient temperature  $20^{\circ}\text{C}$ , in an inert gas atmosphere . The pressure of inert gas is between 0,5 to  $9 \text{ Kg/cm}^2$ , and impregnation times last a few hours in order to allow the monomer (vinyl acetate) to fill even the very small porous spaces .

It is found that the absorption of the monomer does not exceed more than 160/o of the weight of terra cotta, for low pressure impregnation . Higher values have been found for higher impregnation pressures . After some hours of impregnation the amount of monomer absorbed by the terra cotta does not change appreciably, as it is seen in the curves of Fig.1 . This means that terra cotta has large porosity which is quickly filled up by the monomer, while inter grain spaces and capillary porosity seems to be of smaller importance .

After impregnation, terra cotta specimens are wrapped in aluminum foil and irradiated by gamma-ray sources, in order to polymerize the monomer and solidify it into this material . Gamma-ray doses around 2,5 Mrads are given to the composite material .

After irradiation we have found that around 30% of the specimens had deep cracks on their external surface, as in Fig.2 and Fig.3 . The depth of the cracks extends between one half and the entire thickness of the pottery shell, as seen in the figures . In all cases, three layers in the region of the cracks are observed : a first one external, followed by a second layer, which shows a high degree of impregnation, and finally a third internal layer . The cracks extend often as far as the third layer .

The mechanism which gives rise to the cracks cannot be easily explained, although it is certain that they are due to internal stresses produced during poly-



merization of the monomer under consideration .

In order to give an experimental verification of the formation of cracks, we have irradiated vinyl acetate under the same conditions of polymerization as for the terra cotta specimens . We found that this is a relatively fast process giving rise to temperatures well above the boiling point of vinyl acetate, as seen in Fig.4, with the appearance of bubbles in the bulk of the liquid . It is expected that the pressure in the bubbles should be high, so that their formation is possible due to the increasing viscosity of the liquid during polymerization (solidification) . The mechanism of the formation of bubbles into terra cotta, is probably more complex than in the liquid under polymerization .

On the other hand, because of the low viscosity of vinyl acetate, it can penetrate easily into terra cotta, due to its porosity, while it cannot come out (at least from the inner parts of the shell) even with the pressure exerted by the bubbles . In this way the liquid under polymerization is blocked into the porous spaces and stresses are exerted on the shell, from the second layer mentioned above which contains higher percentage of liquid .

According to this model the external layer of the shell works under bending and tensile stresses, while the internal layer works under compression stresses . The strength of terra cottas under compression is higher than for bending and tensile stresses, and cracks are, therefore, easier produced in the first layer than in the third one .

This seems to be a possible explanation of the mechanism of internal stresses generated in terra cotta, which finally lead to the cracks . Many details, however, require further clarification .

b) Ancient potsherds and fragments . The same technique as before is used for impregnation and irradiation of ancient terra cottas .

Table I gives the results of impregnated specimens of ancient and modern terra cottas . It seems that old terra cottas have slightly higher absorption of monomer than modern terra cotta . The absorption of monomer reaches a saturation relatively faster, as it is evident from the curves of Fig.5 (impregnation pressure  $5\text{Kg/cm}^2$ ) .

Table I

Maximum absorption of monomers ( impregn.press.  $5\text{ Kg/cm}^2$ )

Origin	Type	o/o Abs. of vin.	o/o Abs. of styrene
Anaroussion	Modern	150/o	110/o
Laurion (near Athens)	Ancient	200/o	160/o
Stylis (near Thermopylae)	"	180/o	170/o
Crete (near Knossos)	"	-	200/o

After irradiation,terra cottas do not show any remarkable changes in their appearance . Qualitative tests of the resulting material show that their strength is sufficiently increased,in comparison to the unimpregnated material .

Up to now no cracks have been observed on the ancient terra cottas under test . Work is,however,still going on in this field .

### 3.- Impregnation by Styrene-Polyester mixtures .

Styrene is a monomer boiling at a temperature of  $146^\circ\text{C}$  . This monomer requires very high gamma-ray doses for polymerization . Due to this property,styrene is used in a mixture with polyester requiring lower doses,around  $2,5\text{ MRads}$  . In this mixture the boiling temperature is higher than that of styrene,

while the viscosity increases with the content of polyester in the mixture .

a) Modern terra cottas impregnated by styrene .

We have carried out impregnations of pottery coming from Amaroussion with styrene, in order to find the absorption characteristics of this material . Impregnation pressures up to  $9 \text{ Kg/cm}^2$  are applied to the monomer .

In Fig.1 we report the per cent absorption of styrene by terra cotta as a function of time, for impregnation pressure  $5 \text{ Kg/cm}^2$  . The maximum per cent absorption is given in Table I, and can be compared to those of ancient terra cottas of various origin . Absorption of the monomer occurs quickly even in this case reaching saturation after a few hours .

b) Modern terra cottas impregnated by styrene-polyester mixtures . We have accomplished impregnations and irradiations of modern pottery with various percentages of polyester into the mixture, as shown in the Table II and Fig.6 .

As it can be seen, there are not important differences in the absorption of the above-mentioned mixtures by modern terra cotta . Impregnation pressure have no significant effect on the absorption characteristics of this material, which behaves, therefore, as a spongy material .

No cracks or other important alterations of the surface of the treated specimens are observed . According to the developed previously model of cracks, their formation seems impossible because of the higher boiling temperature of the mixtures, and of the slower polymerization rate of the monomer during irradiation .

c) Ancient terra cotta sherds and fragments impregnated by styrene-polyester mixtures . An important number of ancient potsherd and fragments of the following origin are treated :

i - Attica (area of Lavrion),

- ii- Styliis (area of Thermopylae),
- iii- Crete (area of Knossos) .

Table II

Maximum absorption of monomers

Impreg. Styrene: Impreg.						
Press.	Polyest.	Time	Attica	Styliis	Crete	Amarous.
kg/cm <sup>2</sup>	o/o	h	o/o	o/o	o/o	o/o
0,5	86:14	24	-	-	-	16
	80:20	22	-	-	-	14,7
	78:22	24	-	-	-	16
	10:20	4	-	13,5	26,7	-
	80:20	5	-	16,2	29,5	-
	80:20	67	-	16,3	-	-
	100:0	30	15,1	16,5	20,3	15,9
9	80:20	7,5	-	21,1	26,7	-
		20	-	13,4	21,6	-
		24	-	-	21,1	15,4

The determination of the age of the potsherds under consideration is difficult . It is, however, certain that they are more than 2000 years old . The maximum absorption in the mixtures containing 20o/o and 50o/o of polyester is given in Table II . From the results of this Table, it follows that terra cotta from Crete absorbs much more than terra cotta from Styliis . Absorption seems to be independent of the inert gas pressure, as it is already noted in modern terra cottas .

No changes in the appearance of the material are found, and very slight color changes are observed after irradiation .

In certain terra cotta fragments we met some difficulties during their cleaning with hydrochloric acid . After immersion in the solution, a blackening was observed in the internal surface of the fragments .

ABSTRACT . In this paper we present our preliminary results and observations on the combination of polymers with terra cottas, for conservation purposes of this traditional material .



Although we have not carried out any chemical analysis of the black substance, it is certain that it is oil absorbed into terra cotta, and was dissolved by the acid during cleaning .

#### 4.- Coccluding remarks .

Comparing our results on vinyl acetate and styrene-polyester mixtures given in the foregoing paragraphs, we can conclude that modern terra cotta is less absorbent than ancient . On the other hand, differences in the absorption of vinyl acetate and styrene by modern terra cottas are small .

Assuming that the density of terra cottas and of the monomers are about 1,5 and 0,9 gr/cm<sup>3</sup> respectively, we find easily the volume of the void spaces to be approximately equal to  $1,66xA$ , where A is the percentage of monomer absorbed into this material . For A = 20o/o the void spaces of terra cotta amount to more than 30o/o of its volume, which explains the fast saturation of the porosity as it follows from the curves of Fig.5 and Fig.6 .

Concerning the absorption of monomer, we found many discrepancies, showing structural complexity of the material under consideration . Minimum absorption as low as 3 to 5o/o and maximum as high as 30o/o have been found .

Our results show that combination of ancient terra cottas with polymers is possible, without serious limitations and insurmountable difficulties . The preliminary results can be considered satisfactory, although more systematic and detailed research is needed .

Acknowledgments : The assistance of Mr A.Kokkinos and A.Antonopoulos is gratefully acknowledged .

#### REFERENCES .

/1/ Mavroyannakis E. , Report to this Meeting.

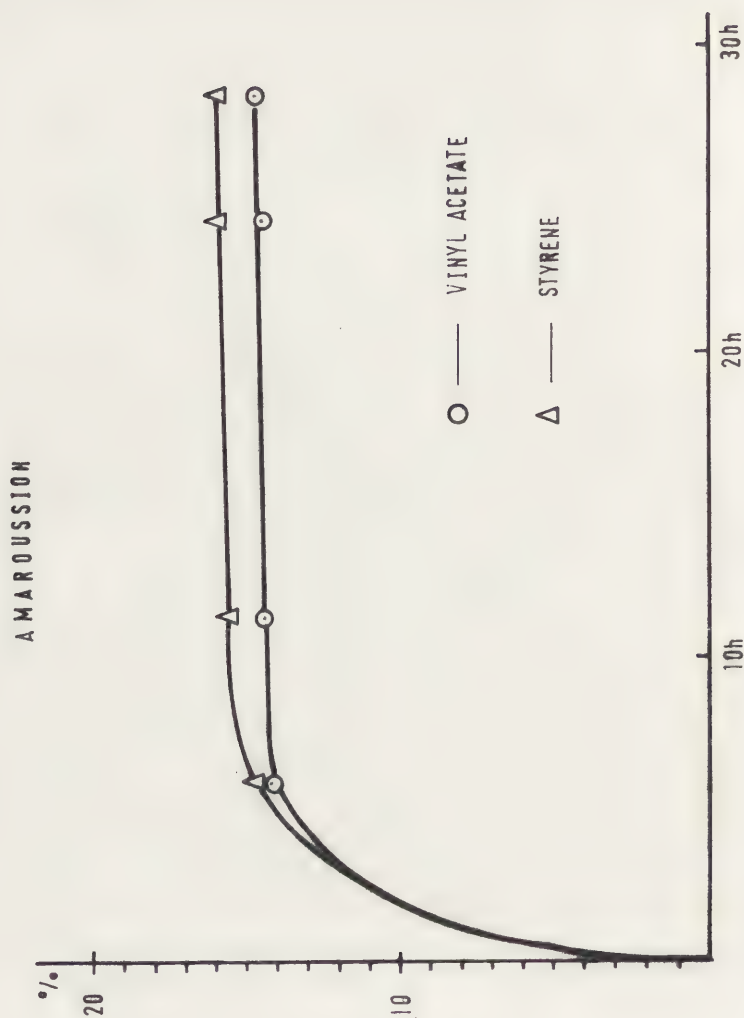


Fig. 1



fig. 2



fig. 3

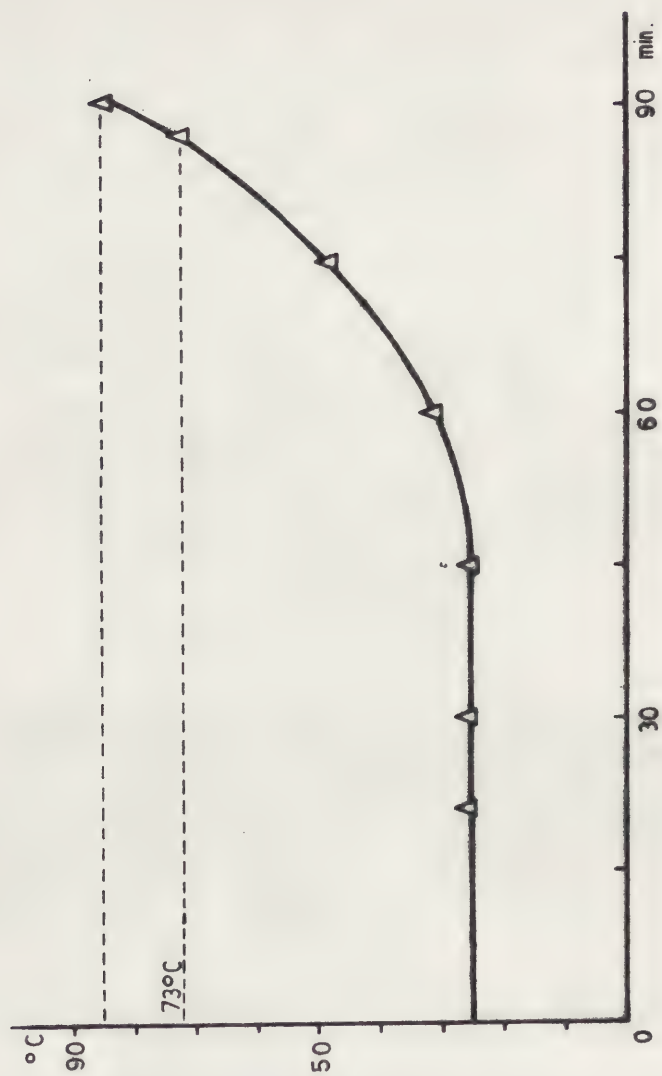


Fig. 4



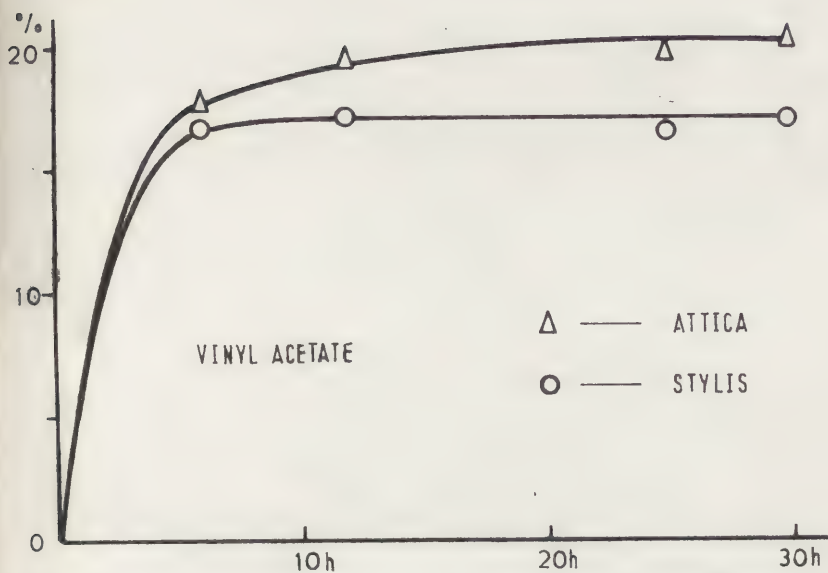


Fig.5

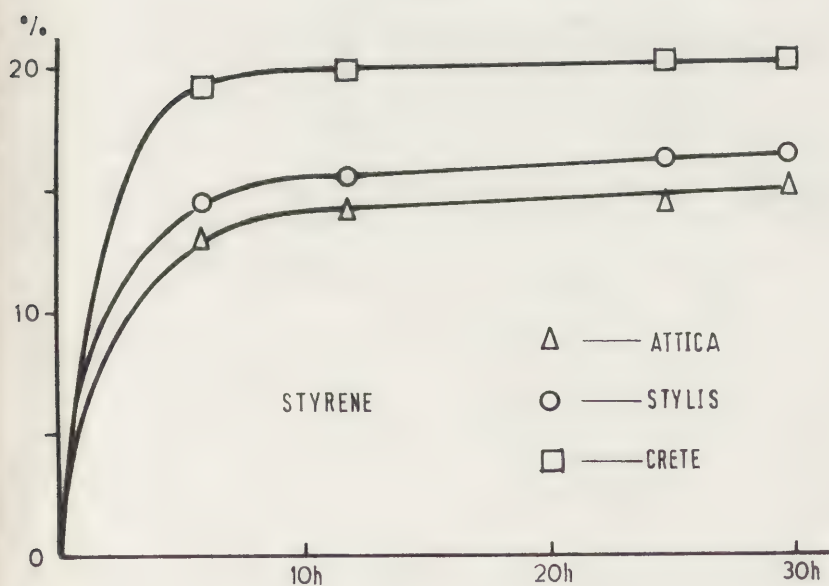


Fig.6



CONSERVATION PROGRAM OF ANCIENT TERRA COTTA OBJECTS BY  
GAMMA-RAY METHODS

E.G. Mavroyannakis

N.R.C. Democritos  
Athens, Greece

ABSTRACT . The main lines of our research on the conservation of ancient terra cotta objects, using a radiochemical method for combination of this material with polymers, is described . Some of the necessary laboratory equipment is also described and the main problems under investigation are indicated .

1.- Introduction .

Conservation of ancient objects, monuments and various kinds of constructions, is a complex and arduous problem which science and technology must face .

Conservation is strictly related to the various aspects of atmospheric and soil pollution, which menace seriously not only the future of the mankind on earth, but even the remainders of our civilization . Pollution is not the only factor leading to depreciation of old materials . Structural changes increase the vulnerability and accelerate unavoidably the destruction with time . Conservation is, therefore, in direct relation with the above mentioned deterioration of matter, which must be delayed as long as possible .

Modern conservation methods must face the problem under this general aspect, and find ways for lengthening the life of the objects, and at the same time not excluding new treatments in the future for further conservation .

The conservation problem will be considered in this work from a particular point of view, that of a radiochemical method, which we attempt to apply to our ancient legacy .

This method, consisting of irradiation by gamma-rays, is sufficiently known and already applied to the

75/18/3-2

production of wood and concrete composite materials /1/ /2/ . Lately applications in the field of wooden objects conservation are reported /3/ .

We have selected this method among others, because of the produced structural changes and alterations, which improve considerably the properties of the basic material that we want to preserve .

In this paper we intend to describe the application of the gamma-ray method to terra cotta objects . The main lines of our program as well as information about our experimental facilities are given, while preliminary results and observations are presented in another paper to this Meeting /4/ .

## 2.- General remarks on ancient materials .

The conservation of ancient materials reaches its most complicated and extended aspect in our Country, where the number of archeological objects, ruins, sites etc is vast and local weather conditions are unfavorable .

The majority of materials found in excavations in our Country are the following :

- a) terra cotta ,
- b) various kinds of stone,
- c) various qualities of marble,
- d) alabaster,
- e) metals .

All these materials, with the exception of metals, are to some extent porous and can, therefore, be treated by gamma-ray method . Limitations however exist for objects of big dimensions and/or complex forms .

Other materials like wood, fibers, tissues etc. are found in smaller amounts but are equally important to terra cotta or marble . These materials can also be treated by the same technique as it will be seen later in this paper .

Ancient objects can be classified according to the ambient conditions under which they are actually found :



1. objects of rather small dimensions placed in closed and guarded areas, under more or less controllable conditions ,
2. objects of medium size placed in simply guarded and protected, from weather conditions, areas ,
3. large and very large objects existing under free weather conditions .

The above classification corresponds roughly to increasing degree of conservation difficulties, as well as to more severe weather conditions to which treated materials must withstand .

Although objects of the first category are less exposed to dangerous conditions, we have decided to start our study with terra cotta objects of this category .

After examination of the problem we reached the conclusion that the following steps are necessary in order to achieve acceptable results for practical purposes:

- 1st preliminary treatment of small terra cotta objects like those produced already in Greece as handikraft imitations, see Fig.1,
- 2nd treatment of ancient potsherds and terra cotta fragments, from different regions of Greece, .
- 3rd treatment of ancient terra cotta objects beginning from those of lower archeological and artistic value .

The above procedure is imposed for safety reasons .

### 3.- Gamma-ray method .

Porous materials are impregnated by liquid monomers to a certain degree, depending on many factors like: porosity, materials size , composition, production technology, various characteristic properties etc. After impregnation with appropriate monomers or monomer-polymer mixtures, the material is irradiated in gamma-ray sources, until polymerization of the liquid monomer occurs and a

new product appears . This product is very complex having different properties from the substrate :

- very small water absorption,
- improved mechanical properties,
- good chemical resistance to many agents
- unimportant color changes of the initial material .

Preparation of the materials before irradiation has as follows . Terra cotta sherds are first of all cleaned from scales and other impurities, with 100% of hydrochloric acid in water solution . Afterwards terra cotta is very well washed with water for driving out the acid (traces of this acid react with terra cotta , leading to a peeling effect after some time and to a faster deterioration of the material ) .

After cleaning, the terra cotta is well dried under atmospheric conditions for many days . Afterwards it is introduced into a vacuum chamber and pumped for about one hour for air evacuation . During this procedure free and clean porosity is attained, suitable to be filled up with liquid monomer . Monomer is introduced into the chamber while the material is under vacuum (10 to 50  $\mu$ Hg) . In order to accelerate monomer absorption and facilitate its introduction even to the smaller void spaces, inert gas ( nitrogen ) is used for imposing pressure . Impregnation continues for many hours, depending on various parameters .

For the impregnation of terra cottas a special chamber has been used, suitable for evacuation-impregnation procedures . Some of the main characteristics of this chamber as well as of its auxiliary equipment is given in Fig.2 . This chamber can receive objects of relatively large dimensions like statues, jars, amphoras, craters etc. Impregnation pressure can achieve 20 Kg/cm.<sup>2</sup>

After impregnation, materials are wrapped in aluminum foil and irradiated in gamma-ray sources . Two different kinds of them are used :

- i- Cobalt-60 sources,
- ii- Reactor fuel elements .

From our experience, fuel element sources give better results due to the more easily controlled temperature during polymerization . The necessary doses for

polymerization depend on the monomer, and are usually above one MRad .

A special facility is used for terra cotta irradiation with fuel elements, offering many advantages in comparison to the Co-60 sources . In this facility we can obtain better finishing and higher quality product .

Isodosic irradiations could also be carried out in this facility, if necessary . One of the main disadvantages of the fuel elements is, however, the variable radioisotopic activity with time, and the variable dose and dose rate along the elements . Gamma-ray energy spectrum is also complex . It seems, however, that swimming pool reactors can be shown simple and useful devices in the field of conservation of archeological objects.

Our effort to find the most proper method for the polymerization of monomers into terra cottas, leads us to the investigation of the classical method of catalysis, despite practical difficulties .

#### 4.- Considerations on the monomers and polymers .

The properties of composite materials resulting from the combination of porous substrate with polymers, depend not only on the degree of impregnation but also on the properties of the monomer and of its polymer .

Suitable monomers for conservation of terra cottas must have the following properties :

- high boiling temperature,
- excellent impregnation properties,
- good handling properties (toxicity, inflammability etc .),
- small amount of heat release during polymerization,
- small gamma-ray dose of polymerization,
- good compatibility with terra cottas .

On the other hand, the polymers must have good properties to guarantee conservation of archeological objects for very long periods of time, without depreciation of the artistic value of them . Some



of the requirements which must be fulfilled by the polymers are the following :

- good compatibility with terra cotta,
- good mechanical properties of the composite material,
- good strength to UV radiation,
- suitable chemical and biological resistance,
- good solubility to some solvent .

Up to this moment we have tested vinyl acetate and styrene- polyester mixtures of various composition .

#### 5.- Remarks on terra cotta .

Terra cotta, or baked clay, is a rather hard substance varying in color, and very complex material from the chemical and physical point of view . Its composition depends on its origin /5/, it is unisotropic and inhomogeneous material with significant porosity, which depends on the production technology, the clay handling, the drying conditions, the time and temperature of the firing etc.

Even modern terra cotta objects manufactured by more elaborate and standard technology, shows nearly the same complications as the old material/4/ .

A systematic study of ancient terra cottas is however necessary in order to understand this material, for the development of suitable conservation techniques .

Many difficulties are expected to arise for terra cotta objects joined together from pieces . These objects present further problems due to the connecting materials used , which must fit well with polymers . Actually we have under investigation a method, for restoration of the terra cotta objects and direct joining of them, in certain cases, with the method already described .

Further problems will also appear with materials used as terra cotta coatings and decorations .



## 6.- Further program development .

The main lines of our program in the field of the ancient terra cottas conservation, is already sketched in the previous paragraphs .

Some problems of current experimental research in our laboratory are the following :

- impregnation properties,
- damage of materials,
- properties of the new material,
- behavior of the new material under various conditions,
- compatibility properties of terra cotta-polymers .

Furthermore, we intend to apply the same radiochemical method for other porous materials, already mentioned, for conservation purposes .

Acknowledgments - The assistance of Mr A. Antonopoulos and A. Kokkinos is gratefully acknowledged .

## REFERENCES .

- /1/ Karpov V.L., Nucleonics Vol.18, 1960
- /2/ Miettinen J., I.A.E.A / Bangkok, 1967
- /3/ Détanger B.-L. de Nadaillac, SAR-G/72-20/LN/1972
- /4/ Mavroyannakis E., This Meeting
- /5/ Harbottle G., Archeometry Vol.14/1972 .



fig. 1

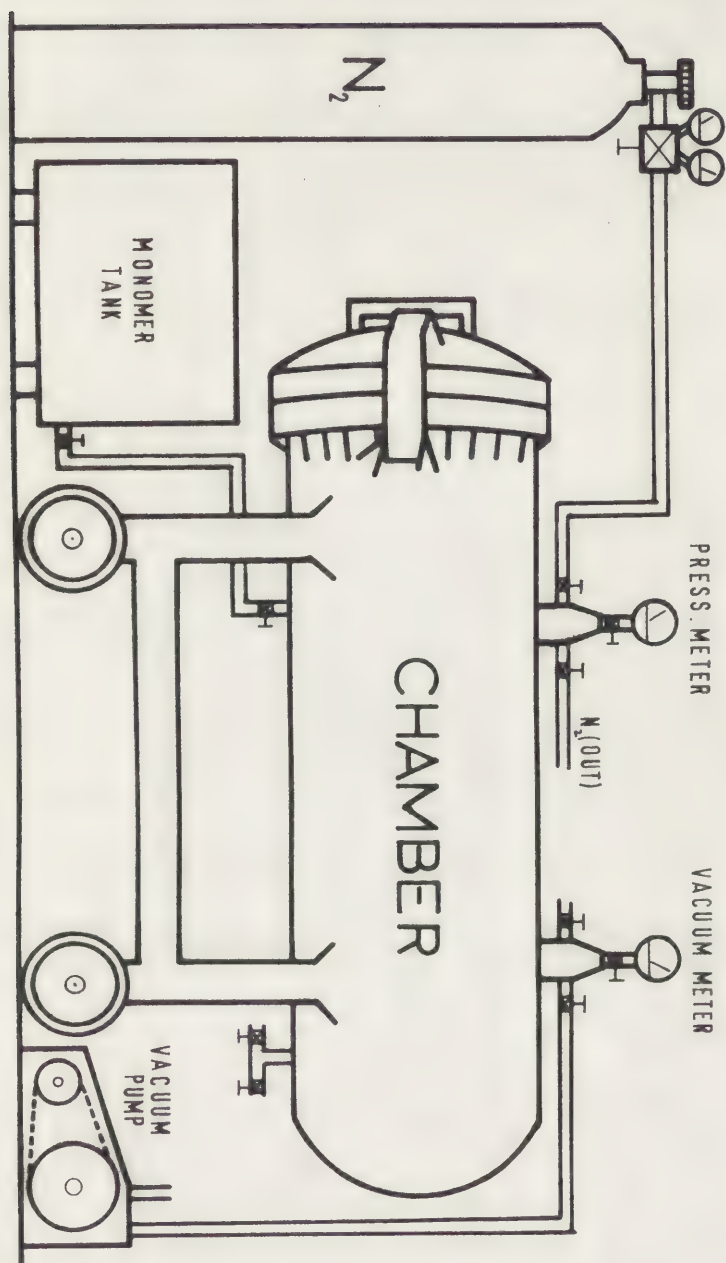


Fig. 2





## ESSAIS DE MÉTHODES DE TRAITEMENT DES BOIS POLYCHROMES

Marcel Stefanaggi

Laboratoire des Monuments Historiques  
Château de Champs-sur-Marne  
77420 Champs-sur-Marne  
France

RESUME - On expose les recherches menées par le L. R. M. H., en collaboration avec le C. E. N. G., pour les problèmes de traitement et de conservation des bois polychromes. La méthode consiste à étudier l'influence des divers paramètres relatifs à la polychromie et aux produits utilisés pour les traitements.

I - BUT DES ETUDES

Le programme d'ensemble du L. R. M. H. consiste à expérimenter et à comparer les diverses formes de traitement, parmi lesquels l'imprégnation avec polymérisation par rayons gamma.

Pour cela on a fait réaliser une série d'échantillons présentant différents paramètres concernant la polychromie, et ces échantillons sont traités, soit à Champs, soit à Grenoble, par diverses méthodes représentant elles-même un certain nombre d'autres paramètres.

Le problème des bois polychromes est en effet spécialement important, notamment pour les Monuments historiques, car il concerne aussi bien les panneaux peints, très nombreux dans les églises, que les statues ou boiseries diverses. Et si l'on parvient sans trop de difficultés à traiter correctement une charpente ou un meuble, il n'en va pas

de même pour les bois recouverts de polychromie, car celle-ci doit conditionner tout le traitement, et ne doit subir ni variation de teinte ni modification d'adhérence. De plus ces oeuvres sont généralement, dans les monuments, entreposées dans un climat variable en température et hygrométrie ; il importe donc de s'assurer que les traitements proposés peuvent supporter un vieillissement correct, et de bien connaître les latitudes de variations climatiques que des oeuvres traitées sont à même de supporter sans dommage pour la polychromie.

Il est évident que le nombre réel de paramètres est beaucoup trop élevé ; en effet, on peut noter :

le type du bois ; le type de polychromie, c'est-à-dire les pigments, les liants, les feuilles d'or ou d'argent ; le type de gesso ; les méthodes d'imprégnation, les produits utilisés, etc... On s'est donc limité à un échantillonnage représentatif des principaux cas susceptibles d'être rencontrés dans la pratique, en limitant le nombre de paramètres. Ceux-ci ont été choisis soit en fonction de leur représentativité, soit, pour les produits de traitement, en fonction de tests préalables ayant permis déjà une première sélection.

Le principe de la méthode a consisté, une fois réalisées les éprouvettes, à expérimenter dessus les différents traitements possibles, soit au L. R. M. H., soit au C. E. N. G. pour les méthodes à irradiations, et à comparer les propriétés des bois avant et après traitement, ainsi que leurs capacités à supporter des cycles de vieillissement artificiel.

## II - REALISATION DES ESSAIS

### 1) Les éprouvettes

Comme il vient d'être dit, on a limité les paramètres concernant les bois polychromes. On a choisi :

- 2 types de bois, un dur (chêne) un tendre (sapin) ; ces deux bois ayant chacun 200 ans de coupe.
- 6 couleurs : noir (noir animal), rouge (vermillon), bleu (cobalt), jaune (cadmium), blanc (plomb ou ceruse), vert (terre verte).
- 2 types de métaux : feuilles d'or, feuille d'argent.

Ces pigments correspondent à ceux que l'on rencontre fréquemment dans la statuaire polychrome, et qui présentent le plus de problèmes quant à la conservation ; on se place donc volontairement dans le cas le plus défavorable, afin que les résultats puissent être éventuellement étendus à des cas moins difficiles. Ces échantillons sont au nombre de 30 pour chaque type de bois.

## 2) Les traitements

Tous ces échantillons sont l'objet de traitements divers ; ceux-ci comprennent :

L'imprégnation par les méthodes classiques, notamment au Paraloid B 72 sous vide, effectuée à Champs ; on essaye deux types de solvants (environ 20 éprouvettes). Les essais au C. E. N. G. (40 éprouvettes), essais comportant :

- L'imprégnation par deux types de monomères : méthyl-méthacrylate, butyl-méthacrylate.
- L'imprégnation par une résine de type styrène-polys-ter
- Un essai d'inocuité d'irradiation (c'est-à-dire vérifier qu'une dose très forte de radiations, sans imprégnation, ne provoque pas d'altération du bois ou de la polychromie.

Dans les deux séries de traitements, des témoins sont conservés intacts pour les comparaisons.

De plus, certains échantillons sont vieillis artificiellement à Champs avant le traitement par le C. E. N. G.

### III - OBSERVATIONS ET MESURES

Les mêmes mesures sont effectuées avant traitement (ou sur les témoins) avant et après tout traitement. Les échantillons sont systématiquement photographiés ; les couleurs sont repérées avec précision au moyen du code des couleurs Munsell. On peut ainsi vérifier si les pigments subissent un changement. De plus, on effectue à Champs divers essais physiques comparatifs (dureté, etc...).

Enfin, un certain nombre d'échantillons sont soumis à des cycles de vieillissement, qui comportent deux séries : une série de cycles "doux", une série de cycles "durs". Ces essais ne permettent pas de donner une durée prévue en nombre d'années mais suffisent à comparer la durabilité des différents types de traitement, et notamment -ce qui nous intéresse ici particulièrement- de comparer le vieillissement de bois traités avec des bois non traités, et cela en fonction du traitement subi et des conditions de vieillissement.

### IV - CONCLUSIONS

Ces recherches sont destinées à montrer qu'un traitement doit être adapté à chaque cas. Elles doivent permettre de choisir, en examinant les différentes données du problème abordé, une méthode de traitement déterminée. De plus, les essais de vieillissement sont extrêmement importants car il ne faut pas perdre de vue que la conservation doit comprendre non seulement le traitement d'une oeuvre, mais encore le maintien de cette oeuvre, pour une durée la plus grande possible, dans un état de conservation satisfaisant. Un bois imprégné est un matériau différent



Sa structure, ses propriétés physiques sont modifiées, et par suite son comportement aussi. C'est pourquoi il importe de veiller à ce que des oeuvres traitées, soient maintenues dans des normes climatologiques très rigoureuses, car la consolidation semble avoir pour contrepartie une diminution des tolérances concernant ces normes.

Naturellement, toutes ces recherches doivent être poursuivies en multipliant les paramètres et en faisant une synthèse de l'ensemble de tous les résultats obtenus, y compris ceux des essais menés par d'autres laboratoires, notamment sur des cas réels de bois anciens. Par ailleurs le L. R. M. H. étudie également, sur un plan général, la dynamique du comportement physique du bois en fonction des variations de température ou d'humidité ; cette recherche permettra de comparer les propriétés des bois traités ou non traités.

-----

							C.E.N.G.					L.
N° des Echantillons	N	R	B	J	DC	V	A	D	C	D	E	F
121		+	+	+			+					
122		+	+	+								
131	+	+	+				+					
141		+	+			+	+					
142		+	+			+		+				
143		+	+			+		+				
144		+	+			+			+			
145		+	+			+			+			
146		+	+			+				+		
147		+	+			+					+	
150	+			+	+		+					
151	+			+	+		+					
152	+			+	+			+				
153	+			+	+			+				
154	+			+	+				+			
155	+			+	+				+			
156	+			+	+					+		
157	+			+	+						+	
158	+			+	+							+
159	+			+	+							+
161			+	+	+		+					+
162			+	+	+							+
163			+	+	+		+					+
164			+	+	+							+
165			+	+	+							+
181	+	+				+	+					+
182	+	+				+						+
183	+	+				+						+
184	+	+				+						+
185	+	+				+						+

TRAVAUX DU LABORATOIRE DE RECHERCHE DES MONUMENTS  
HISTORIQUES CONCERNANT LA PIERRE ET LE BOIS, EN LIAISON  
AVEC LE CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES DE GRENOBLE

Jean Taralon

Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques  
Château de Champs sur Marne  
Champs sur Marne 77420  
France

RESUME - On présente les recherches menées en collaboration avec le C. E. N. G. par le laboratoire des Monuments historiques. Le programme général concerne les méthodes d'imprégnation de la pierre et du bois. Ces méthodes sont étudiées de façon à être adaptées aux problèmes spécifiques des Monuments historiques.

Le L. R. M. H. est chargé des problèmes de conservation concernant les pierres, le vitrail, la peinture murale, le bois. Dans chacun de ces domaines, un programme de recherche a été établi, qui comporte deux directions principales ; recherche fondamentale et recherche appliquée. Une partie de cette recherche, notamment tout ce qui concerne l'application, est menée par le L. R. M. H. soit à Champs, soit sur les chantiers à l'occasion des problèmes posés, en liaison avec les restaurateurs et les architectes ; une autre partie, principalement la recherche à caractère fondamental et systématique, est confiée à des organismes extérieurs spécialisés ; le laboratoire de Champs a alors pour rôle de coordonner la recherche en fonction des programmes établis, et d'exploiter les résultats, c'est-à-dire de déterminer leur champs d'application et leur fiabilité. C'est à ce titre que nous avons été amenés à collaborer avec le C. E. N. G., dans le cadre d'un programme général

concerté avec la Direction des Musées de France et des responsables du C. E. N. G., en particulier le regretté Louis de Nadaillac. En ce qui concerne les Monuments historiques, les domaines intéressés par l'application du programme Nucléart sont la pierre et le Bois ; ces deux matériaux sont en effet susceptibles, dans certains cas qu'il nous appartient de préciser, d'être imprégnés par des produits synthétiques afin d'assurer une consolidation qui est parfois le seul sauvetage envisageable. C'est pourquoi, au sein de notre programme, nous avons inclus une partie de la recherche qui est confiée au C. E. N. G. Nos programmes comportent pour les questions de conservation, l'étude systématique de tous les procédés de traitement des matériaux considérés. Le procédé aux rayons gamma est l'un de ceux-ci, et notre rôle consiste à effectuer, sur toutes ces méthodes, des tests identiques ayant pour but de comparer ces méthodes entre elles, afin de déterminer leur adaptation en fonction des nombreux paramètres existant ; il se peut en effet que certaines méthodes de traitement soient mieux adaptées à tel ou tel type de pierre ou de polychromie, et il convient d'utiliser avec discernement tel ou tel type de traitement. D'autre part, il importe également de connaître le vieillissement de chaque type de traitement dans des conditions données ; là aussi on a une question d'adaptation des méthodes aux paramètres divers.

Notre programme en liaison avec le C. E. N. G. comprend donc deux parties : des essais concernant la pierre, d'autres concernant le bois.

#### 1) La pierre

Les recherches concernent les possibilités d'imprégnation de divers types de pierre. Ces essais sont faits en liaison avec le C. E. B. T. P. (qui par ailleurs entreprend



de nombreuses études pour le L. R. M.H.). Le Laboratoire de Champs indique les types de pierre à traiter, choisis en fonction de leurs caractéristiques physiques (porométrie etc...) ; le C. E. B. T. P. effectue les mesures de ces caractéristiques (porosité, gélivité, etc... en tout : 10 essais). Les pierres sont ensuite envoyées à Grenoble pour traitement, puis renvoyées au C. E. B. T. P. où les mêmes mesures sont effectuées ; on a ainsi la comparaison entre les caractéristiques de la pierre avant et après traitement ; de plus, les pierres sont alors soumises à un vieillissement artificiel, ce qui permet d'observer l'évolution de ces caractéristiques.

Dans l'ensemble, on a observé une amélioration des propriétés physiques et de la résistance au gel ; mais ces conclusions ne peuvent être généralisées ; une étude préalable doit être faite pour chaque type de pierre. Les problèmes de changement de coloration, ainsi que de gélivité, qui s'étaient posés au début des recherches, ont été résolus. Tous ces travaux font l'objet d'une communication spéciale.

## 2) Le bois

Le programme d'ensemble du L. R. M. H. est conçu de façon analogue ; les différents traitements sont expérimentés par le L. R. M. H., et parmi ceux-ci l'imprégnation avec polymérisation par rayon gamma. A cet effet, un contrat, passé avec un restaurateur, spécialiste, a permis la réalisation d'un grand nombre d'éprouvettes de bois, représentant une gamme des principaux paramètres susceptibles d'être rencontrés dans les problèmes de bois polychromes : type de bois (dur, tendre), pigments, liant, dorure, argent, etc... Ces éprouvettes sont ventilées entre divers traitements ; certains sont réalisés à Champs, d'autres à Grenoble, où divers paramètres sont expérimentés

(types de monomères).

Le L. R. M. H. procède avant et après traitement à des mesures ou des tests physiques concernant le bois et la polychromie. Les échantillons sont en outre soumis à du vieillissement artificiel ; ce dernier point est excessivement important, car si les traitements en question sont appliqués à des oeuvres des Monuments historiques, celles-ci sont ensuite replacées dans un environnement qui peut être très variable, il importe donc de connaître parfaitement le comportement avec le temps des objets traités, afin, ici encore, d'adapter le traitement aux divers cas d'espèces qui peuvent se présenter. Notamment, il semble qu'un bois imprégné doive faire l'objet de soins plus attentifs quant à son environnement climatique, qu'un objet non traité. Ces expériences sont donc d'une grande importance.

Une communication particulière relate les résultats et les conclusions obtenues.

-----

OBTENTION DE POLYMÈRES ACRYLIQUES PAR LA POLYMERISATION  
DE RADIATION, ÉTUDE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE  
LAQUE, OBTENUS DES POLYMÈRES ET ESSAIS DANS LE DOMAINE  
DE LA CONSOLIDATION DES OEUVRES D'ART EN BOIS OU SUR  
BASE DE BOIS PAR IMPRÉGNATION AVEC DES MONOMÈRES ET DES  
MÉLANGES DE MONOMÈRES ET UNE POLYMERISATION DE RADIATION  
SUBSÉQUENTE

Peter Mitano et Vladimir Kabaivanov

Sauvegarder le patrimoine culturel qui nous est  
laissé par nos aïeux, c'est une des manières de  
les remercier. Dans la lutte pour la protection des  
monuments historiques prennent part des gens liés à  
l'art et à la science - des restaurateurs, historiens  
d'art, chimistes, physiciens, ingénieurs, constructeurs.  
Les efforts sont dirigés dans le domaine de l'étude,  
la conservation et la restauration des ruines, des  
églises aux fresques, des maisons de la Renaissance,  
des icônes, des tableaux etc. Dernièrement une atten-  
tion de plus en plus grande est portée à la sauve-  
garde des icônes qui sont des monuments culturels in-  
appréciables de notre peuple. L'état grave des icônes  
se trouvant dans les monuments immobiliers résultant  
des conditions climatiques défavorables, le vieillis-  
sement des matériaux incorporés qui dans un moment  
déterminé atteint son point culminant est un problè-  
me qui peut être décidé d'un grand nombre de spé-  
cialistes connaissant les qualités des matériaux  
employés, les anciennes techniques de peinture, les  
propriétés et les méthodes employées dans la pra-  
tique contemporaine de conservation. Les efforts  
sont dirigés aussi au perfectionnement des métho-  
des de conservation, l'emploi de nouveaux matériaux  
de la manière la plus efficace sans que cela pro-  
voque des changements de l'objet d'art.

Jusqu'à présent on appliquait dans le domaine  
de la conservation les méthodes bien connues d'en-  
duire, d'injecter, de diffuser de la matière détruite  
dans les conditions du vide. On emploie les matériaux  
traditionnels ou les polymères dont les qualités dé-

terminent la place de plus en plus importante qu'ils occupent dans la technologie de la conservation. Certains défauts dans les méthodes de consolidation et certaines propriétés non favorables des matériaux employés pour les oeuvres d'art sur base de bois exigent l'amélioration des méthodes déjà existantes.

Dans ce rapport les auteurs se posent la tâche d'expliquer le synthèse de différent polymères et copolymères d'acrylate par une voie de radiation et de trouver sur la base de recherches physico-chimiques et physico-mécaniques complètes une méthode de consolidation des oeuvres de la peinture sur bois par voie de diffusion de monomères et leur polymérisation de radiation sur place.

On a traité les questions suivantes:

1. Le synthèse de polymères par la polymérisation de radiation de monomères et l'étude de leurs propriétés.

2. La préparation de laques et de couvertures des polymères obtenus et l'étude de leurs propriétés.

Avec trois séries d'essais on a étudié la possibilité de polymérisation par voie de radiation des monomères choisis par nous et les propriétés des produits obtenus. La polymérisation a été faite en différents volumes - pour la première série en ampoules avec  $d_b = 3$  mm et  $h = 80$  mm. On a employé pour le deuxième et la troisième série des ampoules avec  $d_b = 10$  mm et  $h = 110$  mm. Les monomères, les mélanges de monomères et les compositions polyméro-monomériques ont été soumis à une radiation avec  $Co^{60}$ . La polymérisation a été faite dans une installation de radiation /1/. La dose d'absorption varie en dépendance de la tendance des monomères à la polymérisation de 1 à 5,85 Mrad. Le but des essais était d'obtenir des polymères avec de bonnes qualités physico-mécaniques: dureté, transparence, manque de couleur, manque d'odeur, des critères qui permettent leur application dans le domaine de la conservation et de la restauration des oeuvres de la peinture. Les résultats sont montrés dans le tableau No 1.

La polymérisation se fait à  $18^{\circ}C$  et avec une puissance de la dose 0,025 Mrad/h. On a étudié les qualités physiques des polymères de la I série /ampoules/. Comme on a obtenu dans la I et la II séries des résultats différents pour la dose de radiation d'un même polymère, on a été contraint de faire une série de contrôle qui a approuvé la plus basse des deux doses.



Tableau No 1

Nr.	Monomères. Mélanges de monomères. Compositions de monomères et polymères	Dose/Mrad			Contraction % vol.	Certaines propriétés du polymère obtenu
		I série	II série	III s. de contrôle		
4.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
1.	Méthylméthacrylate	1,1	1,1	-	6,36	Sans couleur, dur, transparent.
2.	Méthylméthacrylate + 10% CCl <sub>4</sub>	1,1	1,1	-	5,2	"
3.	Méthylméthacrylate + 92% benzoilpéroxide	1,1	4	1,45	4,8	"
4.	Méthylméthacrylate + 0,2% BP + 0,1% diméthyl-p-toluidine	1,1	1,1	-	7,3	Dur, transparent, rouge-brun.
5.	Méthylméthacrylate + boutilméthacrylate 1:1	5	-	-	1,9	Sans couleur, dur, forme de plusieurs couches.
6.	Méthylméthacrylate + boutilméthacrylate 1:1 + 0,2% BP	1,1	1,1	-	8,3	Sans couleur, dur, transparent.
7.	Méthylméthacrylate + éthylacrylate 1:1	1,1	-	-	9,1	Forme de plusieurs couches.
8.	Méthylméthacrylate + boutilméthacrylate 1:2	1,1	1,1	-	10,6	Dur, sans couleur, transparent.
9.	Méthylméthacrylate + styrol 1:1	5	1,55	-	3,3	Dur, transparent, jaune clair.
10.	Ethylméthacrylate + méthylacrylate 1:1	5	1,85	1,1	3,7	"
11.	Ethylméthacrylate + méthylacrylate 2:1	1,1	1,1	-	8,6	"
12.	Méthylacrylate	-	-	-	-	Ne polymérise pas.
13.	Ethylacrylate	1,1	-	-	3,8	Sans couleur, transparent, mou, collieux.
14.	Boutilacrylate	1,1	1,1	-	1,7	Sans couleur, transparent, très élastique.
15.	2-éthylhexylacrylate	1,1	-	-	1,6	Sans couleur, collieux, transparent.
16.	Ethylméthacrylate	5	1,85	1,1	4,8	Sans couleur, dur, transparent.
17.	Boutilméthacrylate	2	1,85	-	7,2	Dur, transparent, jaune clair.

Suite de Tableau No 1

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
18.	2-ethylhexylméthacrylate	1,1	5,85	1,1	6,8	Dûr, transparent, jaune clair.
19.	OH-ethylméthacrylate	1,1	5,8	1,1	9,3	"
20.	Styrol	5	5	-	6,8	"
21.	Vynylacétate	5	-	-	-	Liquide, brun clair, d'une grande viscosité.
22.	Polyester	1,1	1,1	-	7,6	Dûr, transparent vert clair.
23.	Polyester + méthylméthacrylate 1:1	2	-	-	-	Transparent, formé de plusieurs couches.
24.	Polyester + méthylméthacrylate 1:2	5	-	-	-	Formé de plusieurs couches.
25.	Polyester + styrol 1:2	1,1	-	-	-	Formé de plusieurs couches.
26.	Ethylenglycol	-	-	-	-	Ne polymérise pas.
27.	Ethylenglycol + OH-ethylméthacrylate 1:1	1,5	-	-	-	Formé de plusieurs couches.
28.	Méthylméthacrylate + 10% diboutylphthalate	1,1	1,1	-	9,3	Dûr, sans couleur, transparent.
29.	Méthylméthacrylate + CCl <sub>4</sub> + Benzine 75:12:13	5	-	-	-	Liquide, sans couleur d'une grande viscosité.
30.	2-ethylhexylméthacrylate + méthylméthacrylate 3:1	1,1	1,1	-	7,2	Dûr, sans couleur, transparent.
31.	2-ethylhexylméthacrylate + méthylméthacrylate 2:1	1,5	-	-	-	Impur, mou, collieux.
32.	Styrol + 10% CCl <sub>4</sub>	5	-	-	-	Produit Blanc, à l'aspect de cire.
33.	Acrylnythrile + vynylacétate 1:1	5	-	-	-	Forme de plusieurs couches.
34.	Acrylnythrile + 2-ethylhexylacrylate 1:1	1,1	1,1	-	14,6	Transparent, dûr, jaune clair.
35.	Acrylnythrile + Styrol 1:1	1,1	2,2	1,1	11,4	"
36.	i-Boutilméthacrylate.	5	1,1	1,1	3,7	"
37.	Boutilméthacrylate + i-boutilméthacrylate 1:1	1,5	1,1	-	2,6	Dûr, sans couleur, transparent.

## Suite de Tableau No 1

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
38.	Acrylnythröl	1,1	—	—	8,3	Masse blanche.
39.	Ethylacrylate + methylemethacrylate 3:1	1,1	1,1	—	8,8	Colleux, mou.
40.	Boutylmethacrylate + vynylacetate 1:1	5	—	—	—	Masse colleuse à l'aspect de cire.
41.	Methylemethacrylate + vynylacetate 1:1	5	—	—	—	»
42.	Ethylacrylate + ethylmethacrylate 1:1	5	—	—	—	Masse transparente, de grande viscosité.
43.	Polyester + styrol 1:1	—	—	1,1	7,5	Dur, transparent, vent clair.
44.	Polyester + styrol 2:1	—	—	1,1	8,5	»

On voit de ce tableau que les monomères acryliques forment en général des polymères très élastiques, tandis que les polymères méthacryliques ont une dureté suffisante. Les copolymères des polymères acryliques et méthacryliques ont une dureté différente qui peut être réglée par le taux de quantité des monomères de base. Dans ces conditions de polymérisation le vinylacétate, le méthylacrylate et l'éthylenglycol ne polymérisent pas seuls. La résine de polyester employée pour les compositions doit dépasser 50% de la composition, autrement le copolymère obtenu forme plusieurs couches. Le tétrachlormétan se présente comme un bon sensibilisateur du méthylméthacrylate mais pas pour le styrol - sans doute dans ce dernier cas il joue le rôle d'un télomérisateur - on obtient un liquide d'une importante viscosité qui est la preuve d'un poids moléculaire bas. On aperçoit la bonne co-existence de l'acrylonitrile avec le styrol et le 2-éthylhexylacrylate. On obtient de bons résultats par la plastification du méthylméthacrylate avec du diboutylphthalate, aussi que la polymérisation avec initiateur /benzoilperoxyde + diméthylparatoluidine/. Sous l'influence des rayons gamma la résine de polyester reçoit une structure tridimensionnelle, c'est pourquoi le polyester et ses copolymères ne se dissolvent pas dans des dissolvants organiques. Probablement le polyhydroxyéthylméthacrylate s'affile aussi et ce dernier polymère est aussi indissoluble, dans les dissolvants appliqués par nous - l'acétone, l'isopropanol, le toluol. Certains polymères basés sur l'alchylacrylate /bouthylacrylate, éthylacrylate + méthylméthacrylate 7:3/ absorbent fort bien le toluol sans se dissoudre. L'augmentation de leur volume est moyennant de 450%. Pour les futures recherches on a choisi plusieurs polymères d'après les critères suivants: bonnes qualités mécaniques, solubilité dans des dissolvants organiques, transparence et manque de couleur.

On choisit du tableau No 1 les polymères, obtenus par voie de radiation sur la base des monomères et des mélanges de monomères suivants:

1. Méthylméthacrylate /MMC/
2. Méthylméthacrylate + 10% tétrachlormétan /MMC + 10% CCl<sub>4</sub>/.
3. Méthylméthacrylate + 0,2% benzoilperoxyde /MMC + 0,2% BP/.
4. Méthylméthacrylate + 0,2% BP + 0,1% diméthylparatoluidine /DMT/.
5. MMC + 10% diboutylphthalate /MMC + 10% DBP/.
6. MMC + styrol 1:1 /MMC + ST 1:1/.



- 7.2-ethylhexylmétacrylate + méthylméthacrylate 3:1 /2-EHMC + MMC 3:1/.
- 8.Bouthylméthacrylate /BMC/.
- 9.BMC + isobouthylméthacrylate 1:1 /BMC + iBMC 1:1/.
- 10.iBMC
- 11.Styrol /ST/.
- 12.Acrylnytril + ST 1:1 /AN + ST 1:1/.
- 13.Ethylméthacrylate /EMC/.
- 14.EMC + méthylacrylate 1:1 /EMC + MAC 1:1/.
- 15.EMC + MAC 2:1.

16.Pour comparaison de plusieurs propriétés des polymères de radiation,parallement avec l'étude de leurs propriétés on a étudié aussi le polymère Paraloid B72 /Acryloid B72/ - Rohm and Haas,Phil./USA/,qui a trouvé une grande application dans la pratique de la conservation.

On a préparé des solutions et des couvertures de polymères.Les polymères choisis se dissolvent bien dans le toluol.

On a déterminé la viscosité caractéristique /respectivement le poids moléculaire des polymères obtenus.La détermination a été faite par voie viscosimétrique /2/.Les résultats sont donnés dans le tableau No 2.

Tableau No 2

Nr	Polymère de radiation sur la base de monomère et mélange de monomères	Dissolvant	Viscosité caractéristique $\eta_i$	Poids moléculaire $M \cdot 10^3$	Poids moléculaire d'après la littérature $10^3$
1.	MMC	acétone	0,603	108	38,1-145
2.	MMC + 10% CCl <sub>4</sub>	"	0,589	106 <sup>+</sup>	"
3.	MMC + 0,2% BP	"	0,631	110	"
4.	MMC + 0,2% BP + DMT	"	0,660	114	"
5.	MMC + ST 1:1	benzine	0,437	90 <sup>++</sup>	1,2-540
6.	EMC + MAC 1:1	toluol	0,227	83 <sup>+</sup>	38,1-145
7.	EMC + MAC 2:1	"	0,220	79 <sup>+</sup>	"
8.	EMC	i-propanol	0,182	144	220-1270
9.	BMC	"	0,182	152	440-1700
10.	ST	benzine	0,246	47	1,2-540
11.	MMC + 10% DBF	acétone	0,331	42	38,1-145
12.	2-EHMC + MMC 3:1	"	0,389	53 <sup>+</sup>	"
13.	AN + ST 1:1	toluol	0,246	38 <sup>++</sup>	1,2-540
14.	i-BMC	i-propanol	0,170	178	400-1700
15.	BMC + i-BMC	"	0,692	142 <sup>+++</sup>	"
16.	Paraloid B72	toluol	0,195	76 <sup>+</sup>	38,1-145

\* Remarque: Les poids moléculaires signalés avec +, ++, +++ sont déterminés conditionnellement avec les données pour K et respectivement pour le polyméthylméthacrylate /PMMC/ +, polystyrol /PST/ ++, polybuthylméthacrylate /PBMC/ +++.

On voit que les poids moléculaires des polymères correspondent aux limites données dans la littérature /3/. On peut obtenir des résultats intéressants pour le PMMC en variant le pourcentage du BP et du DMT. Les compositions EMC/MAC, obtenues par voie de radiation ont de plus grandes molécules que le Paraloid B72. Si l'on fait la comparaison avec les données concernant les poids moléculaires des polymères obtenus par d'autres voies de polymérisation, on voit que les polymères obtenus par nous ont de plus grandes molécules.

Les films de polymères ont été soumis aux recherches suivantes: adhésion, élasticité, vernis, durée d'après Erichsen, résistance à coup - pour toutes les épreuves avant et après la thermostatisation, résistance à l'eau, perméabilité de l'eau et de vapeur, durée au pendule. Les résultats sont donnés dans le tableau No 3.

On aperçoit du tableau No 3 qu'en général l'adhésion sur le verre est plus basse que celle sur le métal qui peut être expliqué par la plus grande égalité du verre. On note une importante adhésion pour le poly-(BMC + i-BMC 1:1)<sup>+</sup>, le poly-(2-EHMC + MMC 3:1). La meilleure adhésion d'entre les compositions du MMC est celle du poly-(MMC + 10% CCl<sub>4</sub>) et en comparant le poly-(EMC + MAC 1:1), le poly<sup>4</sup>-(EMC + MAC 2:1) et le Paraloid B 72 on voit que l'adhésion du poly-(EMC + MAC 1:1) le surpasse, tandis que celle du poly-(EMC + MAC 2:1) ne lui cède pas. Comme l'adhésion est déterminée d'après (4), il est impossible de citer des données pour les polymères obtenus par d'autres méthodes.

On note la grande élasticité des films de PEMC, poly-(AN + ST 1:1), poly-(2-EHMC + MMC 3:1). La meilleure élasticité des compositions du MMC est celle du poly-(MMC + 10% DBP).

La meilleure politure est celle du poly-(MMC + 10% CCl<sub>4</sub>), PBMC, PEMC, EMC/MAC-copolymère dont les qualités sont semblables à celles du Paraloid B 72.

+ Nous avons choisi, pour mieux expliquer le cas, cette notation, c'est à dire poly-(BMC + iBMC 1:1) signifie un polymère obtenu par polymérisation d'un mélange de monomère de BMC et iBMC, le taux des monomères étant 1:1.

Tableau No 3

N°	Polymère de ra- diation sur la ba- se de monomère et mélange de monomé- res.	Adhésion-Gt.						Elasticité			Dureté d'indenta- tion			Politure		Résistance à l'eau	Perméabilité de l'eau x 10 <sup>-4</sup>	Perméabilité de vapeur x 10 <sup>-4</sup>	Dureté au pendule	Résistance au coup	
		Avant thermo- statisation	Après thermo- statisation	Plaque métall. de verre	Plaque métall. de verre	Plaque métall. de verre	Plaque métall. de verre	Après thermostat.	Après thermostat.	Après thermostat.	Après thermostat.	Après thermostat.	Après thermostat.	Avant thermo- statisation	Après thermo- statisation						
1.	MMC.	4	3	plaque métall. de verre	plaque métall. de verre	plaque métall. de verre	plaque métall. de verre	15	20	20	20	—	86	71	K	193	108,4	0,405	150	—	100
2.	MMC + 10% CCl <sub>4</sub> .	4	1	"	"	"	"	15	20	20	20	15	98	69	K	165,5	100,1	0,420	100	100	100
3.	MMC + 0,2% BP.	4	3	"	"	"	"	20	20	10	10	—	83	76	4	204,5	117	0,379	100	—	100
4.	MMC + 0,2% BP + 0,1% DMT.	4	1	"	"	"	"	5	15	10	10	10	77	54	4	208	122	0,384	100	100	100
5.	MMC + 10% DBF.	2	2	3	3	3	3	3	15	10	10	—	68	51	4	185	100,5	0,374	200	150	150
6.	MMC + ST 1:1.	2	3	3	3	3	3	15	20	20	20	15	70	52	4	194	117	0,425	150	100	100
7.	2-EHMC + MMC 3:1.	1	2	2	3	3	3	1	5	20	10	10	66	60	1	204	143	0,446	200	150	150
8.	BMC.	1	4	3	4	3	3	3	5	40	30	30	82	75	K	184,5	110,5	0,435	150	100	100
9.	BMC + i-BMC 1:1.	1	1	2	2	2	2	3	10	30	30	15	87	73	1	197	99,5	0,460	150	150	150
10.	iBMC.	4	1	plaque métall. de verre	plaque métall. de verre	plaque métall. de verre	plaque métall. de verre	10	45	30	30	20	80	66	1	190,2	97,2	0,475	200	100	100
11.	ST.	3	3	4	4	4	4	5	10	20	10	10	80	76	1	194,5	107,5	0,396	50	—	—
12.	AN + ST 1:1.	2	1	3	2	2	2	1	3	40	35	35	65	58	1	193,5	108,5	0,485	250	200	200
13.	EMC.	3	4	4	3	3	3	1	5	40	35	35	77	62	K	184,5	104,5	0,450	100	100	100
14.	EMC + MAC 1:1	1	1	3	2	2	2	2	10	15	15	60	45	91	K	190,5	117,5	0,520	150	150	150
15.	EMC + MAC 2:1	2	2	3	3	3	3	5	10	60	50	50	94	88	K	189,2	96,8	0,505	150	150	150
16.	Paraloid B72	2	2	3	2	2	2	3	10	30	25	25	86	84	K	185,4	93,5	0,500	200	150	150



Les copolymères PEMC, poly-(MMC + 10% CCl<sub>4</sub>), PBMC, PEMC, EMC/MAC, dont les qualités correspondent au Paraloid B 72 ont une bonne résistance à l'eau.

La résistance au coup de tous les polymères, excepté le polystyrol, est satisfaisante. La résistance au coup du poly-(AN + ST 1:1) est meilleure de celle du Paraloid B 72, et celle du poly-iBMC, poly-(2-EHMC + MMC 3:1), poly-(MMC + 10% DBP) sont au même niveau que celle du Paraloid B 72. Les copolymères EMC/MAC, préparés par voie de radiation cèdent au polymère du même type Paraloid B 72.

L'emploi d'initiateurs et de sensibilisateurs a diminué la résistance à l'eau et la résistance au coup des polymères méthacryliques qui démontre la meilleure qualité des monomères purs, polymérisés par voie de radiation. La dureté des copolymères EMC/MAC, préparés par nous, est plus grande de celle des films de Paraloid B 72.

L'étude de la perméabilité de l'eau et de Vapeur des films de PEMC et de PBMC montre des résultats satisfaisants. Les meilleures données d'entre les compositions du méthacrylate sont celles du poly-(MMC + 10% CCl<sub>4</sub>), tandis que les copolymères EMC/MAC ont une plus grande perméabilité que le Paraloid B 72.

Après la thermostatisation on note dans le tableau No 3:

Comme règle les polymères diminuent leur adhésion. Cela se voit très bien pour les compositions du MMC, surtout sur base de verre. Comme règle l'élasticité diminue aussi. C'est très bien exprimé pour le polystyrol. L'élasticité des copolymères EMC/MAC et le Paraloid B 72 diminue aussi. La diminution est relativement faible pour le poly-(AN + ST 1:1) et le PEMC.

La dureté des compositions du MMC diminue beaucoup. La diminution de la dureté résulte surtout de la faible adhésion. Comme règle les films perdent environ 10% de leur politure. La diminution de la politure est la plus faible pour les copolymères EMC/MAC et le Paraloid B 72.

On note une importante diminution de la résistance au coup d'après Gardner pour le poly-(MMC + 0,2 BP), le polystyrol - cela résulte de l'adhésion diminuée.

#### Partie expérimentale

On a employé des monomères et leurs mélanges basés sur les alchylacrylates et les alchylméthacrylates de la maison "Fluka"-Suisse, du styrol, vnylacetate, acrylnytril (production bulgare), de la résine polyester "Farbelon", benzoilperoxyde et diméthylpa-



ratoloudine ("Fluka"). Au cours de l'étude des films on a employé pour base des essais des plaques de verre et de tôle d'acier aux dimensions suivantes: plaque de verre - épaisseurs 3 mm et dimensions 100x100 mm, plaque de tôle d'acier décapé - épaisseur 0,8 mm et dimensions 100x100 mm.

Pour déterminer le poids moléculaire on a appliqué la méthode viscosimétrique (2), la capillaire employée par nous avait un diamètre intérieur de 0,6 mm.

On a mesuré l'épaisseur du film à l'aide d'un micromètre (6) et le temps pratique de séchage du film selon la méthode de cachet (7). On a étudié l'adhésion du film sur une base de verre et de tôle pour une épaisseur du film 70 mμ à l'aide d'un jeu d'appareils coupants Erichsen. On apprécie les résultats d'après le tableau No 4.

		Tableau No 4
Note	Description des dégâts	Dégâts en %
Gt 0	Rebords parfaitement lisses, aucun morceau de film ne se décolle pas	0%
Gt 1	Les rebords ont des défauts, la coupure se fissure, environ 5% des carrés se décollent	5%
Gt 2	La laque des rebords est décollée, fissurée, 15% des carrés se décollent	15%
Gt 3	La laque des rebords est décollée, les rebords sont fissurés, dégâts environ 35%	35%
Gt 4	Ligne large, carrés entièrement ou partiellement décollés, dégâts environs 65%	65%

Pour mesurer l'élasticité (5) on a employé des plaques de tôle avec des dimensions 20x100 mm sur lesquelles étaient posés des films à l'épaisseur moyenne de 10 mμ, pliées à 180° sur les goupils d'un cadran NILK-CHG-1N.

On a mesuré la politure avec l'appareil du Dr. Lange, "Glanzmeter Lange", RFA.

Pour mesurer la résistance à l'eau (5) on a couvert les extrémités d'une plaque de tôle d'acier sur laquelle il y avait un film à l'épaisseur de 10 mμ de paraffine et on l'a placé verticalement dans un récipient plein d'eau jusqu'à 2/3 de l'hauteur de la plaque. On apprécie la qualité d'après le temps que la plaque est restée dans l'eau sans que la laque se fissure, se fonce ou blanchit. Pour une endurance de

75/18/7-12

plus de trois heures on donne une note K.

Pour déterminer la résistance au coup (5) on emploie l'appareil de Gardner avec un poids de 0,5 kg et épaisseur du film 10 mμ.

La mesure de la perméabilité de l'eau et de la vapeur se fait à l'aide de l'appareil (6) avec épaisseur du film 50 mμ d'après la formule suivante:

$$D = \frac{a \cdot b}{nd^2t} \quad (\text{g/cm.h})$$

D-perméabilité de l'eau et de la vapeur; a-diminution moyenne du poids de l'eau en grams; b-épaisseur de la couverture en cm; d-diamètre de orifice sur le bouchon en cm; t-temps en heures.

La dureté du film d'après Erichsen et la dureté au pendule sont déterminées suivant (5).

La thermostatisation était effectuée dans l'appareil "Termohydrostat G4" à 100% RH et intervalle de température 40-60°C pour 4 heures.

#### C o n c l u s i o n s

On a déterminé les conditions pour la polymérisation de radiation d'un grand nombre de monomères. Les plus convenables pour la conservation et la restauration des oeuvres de l'art figuratif et décoratif sont ceux décrits dans le tableau No 3. On a établi que les polymères obtenus ont de plus grandes molécules que ceux obtenus par d'autres voies de polymérisation. On a décrit les qualités physico-mécaniques des films de polymères purs, de polymère + sensibilisateur, de polymère + plastificateur, de polymère + initiateur, de polymère + initiateur + promoteur, d'un grand nombre de copolymères d'acryle et de méthacryle et d'autres. On a déterminé la solubilité des polymères obtenus en des solvants organiques, le meilleur desquels s'est avéré le toluol. On a fait une comparaison entre les propriétés des polymères obtenus par voie de radiation et celles du Paraloid B72. On peut compter sur un grand nombre de polymères obtenus par voie de radiation pour plusieurs procédés de conservation et de restauration; on peut appliquer leurs solutions ou l'on peut effectuer la polymérisation des monomères sur place à l'objet d'art traité.

Nous nous sommes guidés dans nos études du fait que l'un des principes fondamentaux de la science et de la technologie de la conservation et de la restauration est qu'elles soient basées sur des méthodes et des matériaux expérimentés par la science et la pratique avec un désir éternel de perfectionnement sur la base des succès les plus récents de la science,

qu'il soit interdit d'expérimenter de nouveaux méthodes et matériaux sur des objets originels, que les méthodes et les matériaux déjà éprouvés sur des échantillons d'essai puissent être appliqués sur des objets originels d'une faible importance historique et artistique ou bien sur une partie négligeable de l'objet originel, que ce ne sont que les méthodes et les matériaux qui ont subi ces épreuves seront largement appliqués avec un sentiment de responsabilité.

On a envisagé aussi le problème de la polymérisation par radiation comme méthode qui donne la possibilité de trouver une solution au problème la plus difficile de la consolidation du bois et de la première couche de peinture - l'imprégnation totale en profondeur et dans la microstructure des matériaux chez les objets d'art dessinés sur bois ou dont le bois sert de base. Du point de vue de l'élaboration d'une nouvelle méthode de conservation, les oeuvres d'art en bois doivent être divisés en deux parties: non polychromés et polychromés. Il faut résoudre pour les oeuvres d'art non polychromés les problèmes suivants: l'imprégnation totale et la consolidation dans la structure entière du matériel; l'anéantissement total des moisissures, des mycoses et des insectes et une action de stérilisation durable; la sauvegarde de la fracture et de la couleur de l'oeuvre; le polymère de radiation doit être chimiquement stable et ne doit pas céder par ses qualités physico-mécaniques et physico-chimiques aux polymères traditionnels, appliqués en conservation; la méthode doit être facilement applicable.

La méthode de consolidation par polymérisation de radiation de monomères pour les oeuvres d'art polychromés (icônes, sculpture sur bois polychromé etc.) doit répondre à d'autres conditions que les citées ci-dessus: l'imprégnation et la consolidation de la première couche de peinture et la liaison de cette première couche avec la base en bois; ne pas changer la facture et la première couche de peinture en couleur; le polymère de radiation obtenu doit être compatibles avec les matériaux employés pour la conservation et la restauration complète de l'objet d'art; la radiation ne doit pas avoir une action désastreuse sur les matériaux d'origine.

Les problèmes traités sont:

Une imprégnation complète et efficace par monomères et une polymérisation subséquente à l'aide de rayons gamma dans de différentes sortes de bois, employées comme base pour les oeuvres d'art. Comparai-



\* son avec les méthodes et les matériaux traditionnels d'impregnation et de consolidation.

Définitions des relations entre les matériaux d'origine employés, les matériaux de conservation et les monomères. Plus exactement étude du degré de solubilité des différentes résines et cires en certains monomères, les changements de ces matériaux au cours de l'impregnation par les monomères et dans les conditions de la polymérisation par radiation.

Les résultats obtenus serviront de point de départ pour les travaux futurs d'expérimentation et d'intervention directe dans la conservation des objets d'art.

## P a r t i e   e x p é r i m e n t a l e

### 1. Elaboration et préparation des échantillons

1.1 Echantillons en bois. On a choisi quatre sortes de bois: noisier, hêtre, chêne et pin sylvestre comme le plus souvent employés pour base en peinture. On choisit pour chaque sorte de traitement trois échantillons de toutes les sortes.

1.2 Echantillons en bois avec toile et première couche d'huile, imitant la préparation à la peinture d'un oeuvre polychrome. On a préparé trois échantillons de chaque sorte de bois et on a imité quatre techniques de peinture d'icônes sur chaque sorte. Les dimensions des échantillons sont 130x50x15 mm.

1.2.1 Groupe IA - on imite la technique d'exécution de l'icône "Attendrissement de Notre Dame" du Monastère de Rojane (8). Les échantillons sont élaborés à la base d'une première couche de crêpe et plâtre à la manière suivante: on applique deux couches de gélatine chaude. On colle une gaze de coton. On applique une première couche "gesso grosso" (on ajoute un volume de plâtre à deux volumes d'eau en agitant incessamment). Après l'endurcissement on râpe le mélange. On ajoute à la substance râpée une solution chaude de 10% de gélatine jusqu'à ce qu'on obtient une masse à la consistance convenable à l'application au pinceau). Ensuite on applique deux couches de "gesso sottile" en croix à l'aide d'un pinceau. Cela représente la première couche de crêpe et de plâtre, obtenue d'une manière identique du "gesso grosso". Après le séchage on applanie la surface par un objet métallique. On applique au pinceau de l'huile de lin et on laisse sécher les épreuves une semaine. A la fin on applique une couche fine au pinceau et une couche à la spatule.

1.2.2 Groupe IB - on exécute les échantillons d'après les données de l'ouvrage de l'vêque Nektariy de



\*1599. On trouve une manière semblable de dessin d'icônes dans nos terres. Les échantillons sont exécutés sur une base de première couche de plâtre. On applique sur des plaquettes en bois successivement l'une après l'autre quatre couches de solution de 10% de gélatine chaude, en attendant que chaque couche soit sèche. On colle sur la dernière couche, à demi sèche, une gaze imbibée de la même solution. Après le dessèchement on applique au pinceau trois couches successives d'émulsion de plâtre; chaque couche est appliquée après le dessèchement de la précédente. On obtient l'émulsion en ajoutant au plâtre une solution chaude de 10% de gélatine, jusqu'à ce qu'on obtient la consistance désirée. Il faut noter que le plâtre stomatologique doit être deux fois éteint (on ajoute à deux volumes d'eau un volume de plâtre en ajittant sans cesse). Après le durcissement et le dessèchement on torréfie le mélange, on le broie et on le crible. Enfin on passe à la spatule deux fois la couche.

1.2.3 Groupe IIA - on fait une couche première universelle qu'on utilise dans les régions où vivent encore les traditions byzantines à l'ouest de la Bulgarie. Ces premières couches sont à la base de la crède et de la gélatine. On applique sur chaque plaquette une solution chaude 10% de gélatine. Après avoir séché cette couche on applique trois couches de crède-gélatine, on n'applique la couche suivante qu'après le dessèchement de la précédente. On obtient la solution en ajoutant à deux poids de wienerweiße et un poids de crède de la solution chaude de gélatine jusqu'à la densité désirée. On applique la dernière couche (la quatrième) à l'aide d'une spatule en augmentant la quantité de la crède.

1.2.4 Groupe IIB - on reconstruit le déclin de la technique de la peinture d'icônes du 19-20 s., on l'aperçoit le mieux dans le domaine des couches premières non parfaites. On fait des dégâts - des écailllements et des filets de fissures. Les échantillons sont accomplis sur la base d'une couche première faible de crède. On applique à même le bois deux couches à contenance minimum de solution de gélatine. La deuxième couche est épaisse et provoque l'apparition d'écailllements et de filets de fissures au cours du dessèchement.

1.3 On peint sur une série de couches premières (IA, IB, IIA) en imitant un bois polycromé et une icône. On choisit une palette caractéristique de pigments, liés à l'aide de matériaux adhésifs classiques. Les pigments appliqués et les matériaux adhésifs employés donneront des informations primaires sur la réaction de la

75/18/7-16

couche première et de la couche de peinture aux monomères et au procédé de la polymérisation de radiation.

On a appliqué sur les échantillons des bandes de couleurs dans chacun des groupes comme suit:

No	Groupe IA	Groupe IB	Groupe IIA
1	Vert terreux	Noire	Première couche pure
2	Craplaque	Pozuoli	Ocre
3	Noire	Vert terreux	Ocre d'or
4	Indigocarmin	Minium	Vert terreux
5	Ocre d'or	Ultramarine	Umbra
6	Umbra	Ocre	Noire
7	Ultramarine	Indigocarmin	Indigocarmin
8	Minium	Ocre d'or	Ultramarine
9	Indigocarmin et blanc de plomb	Umbra	Craplaque
10	Ocre	Indigocarmin et blanc de plomb	Indigocarmin et blanc de plomb
11	Pozuoli	Craplaque	Indigocarmin (matériel d'adhésion gomme arabique)
12	Première couche pure	Indigocarmin (matériel d'adhésion gomme arabique)	
13	Indigocarmin (matériel d'adhésion gomme arabique)	Première couche pure	

Remarque: Toute les peintures exepté celle où c' est indiqué sont appliquées à l'aide d'une détrempe d'oeuf.

2.Consolidation à l'aide des moyens traditionnels.I-mitation du procédé de conservation avant la polymé-risation.

On a soumis les échantillons préparées à de dif-férentes manières de conservation. Les manipulations de conservation appliquées sont liées à l'expérim-ent observé d'imprégnation du bois de monomères et la po-lymérisation de radiation subséquente.

2.1 Consolidation du bois à l'aide de moyens tradi-tionnels.On a impregné des échantillons du groupe IIA avec une première couche de différentes cires, de compositions de cires et de résines et de soluti-ons de polymères.

2.1.1 Cire d'abeilles.On effectue l'impregnation de

la manière suivante: on fond la cire d'abeilles râpée à bain-marie, on applique la matière fondue sur la face sans couche première de l'échantillon jusqu'à ce que les bulles disparaissent. On soutient au cours de l'impregnation la cire à l'état fondu en la chauffant par une lampe à rayons infrarouges.

2.1.2 Cire d'abeilles et colophane en proportion 1:1. On fond la colophane et un peu de térébenthine à bain-marie, on y ajoute la cire râpée et on agit la composition jusqu'à la homogénéisation complète. On fait l'impregnation de la manière citée ci-dessus.

2.1.3 Successivement des solutions de 4,8 et 10% de Paraloid B 72. On fait l'impregnation successivement à l'aide d'une pipette et d'un pinceau jusqu'à la saturation complète.

2.1.4 Solution de 15% de gommelaque en alcool. On fait l'impregnation comme dans le cas du Paraloid.

2.1.5 Successivement des solutions de 5,7,9 et 11% de polyéthylène glycole "Carbowax 4000" en eau. On effectue l'impregnation de la même manière.

2.2 Consolidation des échantillons et des fissures de la première couche de peinture (échantillons IIB) à l'aide de moyens appliqués dans la conservation.

2.2.1 Échantillons IIB, - consolidées avec une solution chaude de 6% de gélatine à l'eau par application à plusieurs reprises. On y prépare les échantillons en les chauffant jusqu'à la température désirée par une lampe à rayons infrarouges. La consolidation complète de ces échantillons s'effectue en bandes par les solutions et les compositions suivantes: solution de 6% de polyvinylacétate "Vinavil K50" en alcool; (mastic + dammar 1:1) + cire microcristalline "Cosmoloid 80H" 1:3, qui est préparé de la manière suivante: on dissout les résines en un peu de térébenthine à bain-marie, on obtient le bain des résines et de la cire microcristalline en ajoutant un peu de xylène qui est un solvant des trois parties intégrantes de la composition et on effectue la consolidation à chaud au pinceau, en chauffant par une lampe à rayons infrarouges et en pressant avec une spatule chaude; solution de 6% de gélatine à l'eau; composition de cire d'abeilles - paraffine - polyvinylacétate "Vinavil K50" - polyvinylacétate "Vinavil K25" - térébenthine de Vénise 8:2:4:1/4:1. On dissout la cire en ether de pétrole en chauffant légèrement à bain-marie. On dissout la paraffine et les résines polyvinylacétiques en benzol à bain-marie. La compabilité de l'éther de pétrole et le benzol comme dissolvants donne la possibilité pour une homogénéisation parfaite de la com-



position. On effectue la consolidation de la manière citée ci-dessus.

2.2.2 Echantillons IIB<sub>2</sub> - consolidées avec la composition (mastic + dammar 1:1) + cire d'abeille 1:1. On réduit en poudre les résines et on ajoute un peu de térébenthine, ensuite on ajoute de la cire d'abeilles et on fond à bain-marie à l'aide d'une lampe à rayons infrarouges et d'une spatule chauffée. On achève la consolidation par la composition citée ci-dessus et la composition (mastic + dammar 1:1) + cire microcristalline "Cosmoloid 80H" 1:3.

2.2.3 Echantillons IIB<sub>3</sub> - consolidées par une solution de 6% de polyvinylalcool "Moviol 50-98" ("Höchst") à l'eau. On fait des bandes de consolidation d'une solution de 8% du même polyvinylalcool et les deux compositions de cire et de résine à la base du mastic, du dammar, de la cire d'abeilles et de la cire microcristalline.

2.3 Traitement de la surface de la couche de peinture

On a appliqué sur les échantillons à première couche et à première couche et couche de peinture des bandes consolidatrices de fixation larges de 7 mm le long de l'échantillon. Par la composition des solutions de consolidation, on a pour but la consolidation de la couche de peinture, la mise d'une couche de protection et la conservation de la couche de peinture. Les bandes de fixation ont été rangées par l'ordre suivant: bande de contrôle, solution de 6% de gélatine à l'eau, (mastic + dammar 1:1) + cire microcristalline "Cosmoloid 80H" 1:3, solution de 10% de Paraloid B72, solution de 10% de résine de polycyclohexanone "Aw-2" (BASF).

3. Vérification de la solubilité des moyens de conservation, de consolidation et de couche protectrice de la première couche et de la couche de peinture en de différents monomères.

Avant de faire l'expérience il faut vérifier la solubilité des moyens de conservation, employés pour la consolidation de la première couche et de la couche de peinture dans les monomères par lesquels seront imbibées la base en bois, la première couche et la polychromie avant le procédé de la polymérisation de radiation. On fait cette vérification en vue de définir la résistance des matériaux et des substances d'origine et des moyens de conservation intégrés aux cours des manipulations obligatoires préliminaires aux monomères. La tâche principale au cours de l'expérience est de déterminer des corrélatons des matériaux intégrés, l'ordre de leur application et le



but final - la fixation de l'ordre des manipulations au cours de la conservation. Il faut faire aussi une vérification primaire de la possibilité d'effectuer une polymérisation de radiation du bois imbibé de monomères si on a employé des moyens de conservation traditionnels au cours des manipulations préalables de conservation ou s'il est nécessaire de limiter l'application de ces moyens ou choisir de nouveaux matériaux de conservation.

Une grande partie des oeuvres d'art représentent un ensemble de matériaux d'origine et de matériaux intégrés ensuite. Nos recherches sont liées, avant tout à l'examen des procédés de consolidation des éléments de base de la peinture, en vue du fait que la polymérisation est un procédé exothermique, accompagné d'un certain retrait au cours de la formation du bloc-polymère et à cause de cela il a fallu vérifier la solubilité de plusieurs substances dans une série de monomères. On a effectué l'expérience de la manière suivante: on met dans une éprouvette, ayant un poids déterminé, 1 gr de la substance et on y ajoute 5 ml du monomère. Dans 40 heures on soutire le monomère avec la substance dissoute, on laisse pendant quelques heures l'éprouvette ouverte afin de laisser évaporer une certaine partie du monomère et on repèse l'éprouvette. On obtient le pourcentage de la solubilité de la substance dans le monomère pour un temps déterminé par le poids de la substance restée dans l'éprouvette.

4. Choix de monomère et de composition de monomères, impregnation des échantillons et exécution de la polymérisation de radiation.

4.1 On a effectué l'impregnation par les monomères et les compositions de monomères suivants: Butylacrylate - éthylméthacrylate - taux volumineux 1:1 - pour les échantillons IA, IIA, IB - avec première couche de peinture, échantillons de différentes sortes de bois; 2-éthylhexylméthacrylate - pour les échantillons IA, IIA, IB - avec première couche et couche de peinture IIB<sub>2</sub> - échantillons de différentes sortes de bois; MMC<sub>3</sub> - BMC - taux volumineux 1:1 - 0,2% de benzoilperoxyde - pour les échantillons IA, IB, IIA avec première couche de peinture seulement, IIB<sub>1</sub> - échantillons de différentes sortes de bois; 2-hydroxyéthylméthacrylate - échantillons IB avec première couche de pin sylvestre, sortes de bois pures.

4.2 Mode d'impregnation - celle-ci s'effectue dans un exicateur à vide en submergeant les échantillons dans le monomère mis dans le vide à 20 mm Hg pendant

75/18/7-20

deux heures. On place ensuite les échantillons dans des sacs de polyéthylène pour ne pas permettre l'évaporation du monomère.

4.3 Polymérisation de radiation - on l'effectue sous l'influence de rayons "gamma" dans une installation/1/ avec un canal de travail d'un diamètre de 200 mm, où l'on place l'objet, il y a des cellules, disposées axialement, à  $Co^{60}$  - un isotope activé dans un réacteur atomique. Un champ "gamma" stationnaire à la puissance de la radiation de 0,025 Mrad/h agit dans le canal. La radiation dure 60 heures et la dose absorbée est de 1,5 Mrad.

Resultats de l'expérience et commentaires

1. Les données pour la solubilité des différentes résines, polymères et cires sont dans le tableau 5

Tableau No 5

Substances. Solubilité. Monomères	Résines, polymères, cires-solubilité					
	Mastic	Dammara	AW-2	Vinavil K50	Cire d'abeille	Cosmo- eloid 80H
Méthylmethacrylate	S	S	S	S	-	0,402 SP-95,8%
Buthylméthacrylate	0,791 SP-20,9%	0,818 SP-18,2%	0,719 SP-29,1%	+0,578 SP-I	+1,262 I	+0,589 SP-I
Ethylméthacrylate	S	0,868 SP-13,2%	S	+0,398 SP-I	+0,819 SP-I	+0,412 SP-I
i-Buthylméthacrylate	0,851 SP-14,9%	0,682 SP-31,8%	0,677 SP-32,3%	+0,671 SP-I	+1,025 I	+0,393 SP-I
2-Hydroxyéthylméthacrylate	0,314 SP-68,6%	+1,398 I	+0,381 SP-I	+1,658 I	+1,007 I	+1,213 I
2-Ethylhexylméthacrylate	0,061 SP-94%	0,249 SP-75,1	0,551 SP-44,9%	+0,493 SP-I	+1,190 I	+0,583 SP-I
2-Ethylhexylacrylate	0,205 SP-78,5%	0,348 SP-65,2%	0,208 SP-78,2%	+0,500 SP-I	+0,948 SP-I	+1,330 SP-I
Buthylacrylate	0,708 SP-29,2%	0,509 SP-49,1%	S	+0,423 SP-I	+1,142 I	+0,541 SP-I
Méthylacrylate	S	0,670 SP-33%	S	S	-	-
Styrol	N	0,666 SP-33,4%	S	+0,280 SP-I	+0,202 SP-I	-

Remarques: 1. L'aparafine ne se dissout pas; 2. S - solubilité totale; 3. SP-20,9% - solubilité partielle en pourcentage de la substance dissoute; 4. SP-I - Solubilité partielle avec monomère inclu; 5. I - monomère inclu; 6. +1,262 - intégration de monomère et poids plus grand du poids initial 1g; 7. N - non solubilité.

On conclut du tableau No 5:

Le MMC est un dissolvant des matériaux employés; le mastic, le dammar, la résine de cyclohexane forment des solutions avec les monomères d'une solubilité complète ou partielle, excepté le 2-hydroxyéthylméthacrylate qui s'intègre au dammar et la résine de cyclohexanone avec un certain gonflement sans se dissoudre et le styrène ne dissout pas le mastic; le polyvinylacétate "Vinavil K 50" se dissout en MMC et se dissout partiellement dans tous les autres monomères avec intégration partielle dans le monomère (dilatation), il y a une intégration sans solubilité partielle avec le 2-hydroxyéthylméthacrylate; toutes les monomères, excepté l'éthylméthacrylate, le 2-éthylhexylacrylate et le styrène s'intègrent dans la cire en quantité minimum, on observe chez les autres monomères une solubilité avec intégration du monomère, le styrène ayant la solubilité la plus importante; la cire microcristalline "Cosmoloid 80H" a les mêmes relations que la cire d'abeilles, on y observe une solubilité partielle avec intégration du monomère et une solubilité presque complète pour le MMC.

Ayant en vue les problèmes posés on voit que la plupart des monomères sont acceptables pour les travaux envisagés. On en choisit en vue de leurs autres qualités, comme des qualités du polymère obtenu par la voie de radiation, conformes aux exigences de la conservation. Les auteurs ont publié des données sur les qualités des polymères de radiation et leur application dans la conservation en liaison avec les exigences technologiques et esthétiques (8/).

Les données sur le pourcentage du polymère de radiation et des ingrédients consolidateurs dans les différentes sortes de bois et des différentes manières d'exécution des échantillons sont montrées dans le tableau No 6.

On voit du tableau No 6 le pourcentage des polymères de radiation dans les différentes sortes de bois:

Pin sylvestre - polyéthylhexylméthacrylate (43,6% de pesanteur) > [poly-buthylacrylate - éthylméthacrylate 1:1] (20,2%) > polyhydroxyéthylméthacrylate (12,3%) > poly-[méthylméthacrylate - buthylméthacrylate 1:1 + 0,2% BP] (7,8%).

Noisier - polyéthylhexylméthacrylate (32,0% de pesanteur) > poly-[méthylméthacrylate - éthylméthacrylate 1:1] (15,6%) > polyhydroxyéthylméthacrylate (12,3%) > poly-[méthylméthacrylate - butylméthacrylate 1:1 + 0,2% BP] (7,8%).

Hêtre - polyhydroxyéthylméthacrylate (27,1% de pesanteur) > polyéthylméthylméthacrylate (25,9%) > poly-



Tableau No 6

Polymère de radiation, résines pires	Sorte de bois	pin sylvestre	noisier	hêtre	chêne
	Variante des échantillons				
Buthylacrylate Etylméthacrylate 1 : 1	IA+	10,8	8,5	18,4	26,7
	IA++	12,3	18,1	17,6	23,8
	IB+	8,5	13,7	19,6	23,4
	IB++	9,0	8,5	14,7	19,3
	IIA+	3,5	2,3	14,2	34,3
	IIA++	6,6	11,1	25,2	6,6
	bois pur	20,2	15,6	9,7	15,7
2-éthylhexylméthacrylate	IA+	28,6	23,8	30,8	24,7
	IB+	36,0	22,4	26,0	25,1
	IIA+	38,0	56,5	24,4	27,1
	IIB <sub>3</sub>	27,6	25,0	24,2	28,6
	bois pur	44,6	23,0	25,9	38,0
Méthylméthacrylate - butylméthacrylate 1:1 + 0,2% BP	IA++	16,5	4,5	21,0	17,7
	IB++	8,7	2,3	16,6	15,3
	IIA++	11,8	1,8	14,2	9,5
	IIB <sub>1</sub>	6,2	-	19,4	-
	bois pur	7,8	7,8	11	14,4
2-hydroxyéthylméthacrylate	IB+	-	-	-	13,2
	IB++	14,3	-	-	-
	IIB <sub>2</sub>	15,1	9,4	19,1	20,0
	bois pur	12,2	12,3	27,1	21,0
cire d'abeilles	IIA++	11,0	5,5	2,0	16,3
cire d'abeilles + colophane 1:1	IIA++	16,1	8,5	7,8	18,8
gomme laque en alcool	IIA++	5,5	4,3	2,8	7,6
Paraloid B72	IIA++	2,2	7,6	2,5	1,5
Carbowax	IIA++	1,0	7,3	4,1	7,7

## Remarques:

+ Echantillons avec première couche et couche de peinture

++ Echantillons avec première couche seulement

méthylméthacrylate - butylméthacrylate 1:1 + 0,2% BP] (11,0%) > poly- [buthylacrylate - éthylméthacrylate 1:1] (9,7%).

Chêne - polyéthylhexylméthacrylate (38,0% de pesenteur) > polyhydroxyéthylméthacrylate (21,0%) > poly- [buthylacrylate - éthylméthacrylate 1:1] (15,7%) poly- [MMC - BMC 1:1 + 0,2% BP] (14,4%).

On observe chez le variant IIA les pourcentages suivants des polymères de radiation et des moyens de consolidation classique:

Taquet de pin sylvestre - polyéthylhexylméthacrylate (38% de pesenteur) > cire d'abeilles + colophane 1:1



(16,1%)>cire d'abeilles (11,0%)>poly- [buthylacrylate + éthylméthacrylate 1:1] (16,6%)>gomme laque en alcool (4,3%)>"Paraloid B72" (2,2%).

Taquet de noisier - polyéthylhéxylméthacrylate (26,5% de pesenteur)>polybuthylacrylate + éthylméthacrylate 1:1 (11,1%)>"Carbowax 4000" (7,3%)>cire d'abeilles + colophane (8,5%)>cire d'abeilles (6,5%).

Taquet de hêtre - poly- [buthylacrylate + éthylméthacrylate 1:1] (25,2% de pesenteur)>polyéthylhéxylméthacrylate (24,4%)>cire d'abeilles + colophane 1:1 (9,8%)>gomme laque en alcool (2,8%)>"Paraloid B72" (2,5%)>cire d'abeilles (2,0%).

Taquet de chêne - polyéthylhéxylméthacrylate (27,1% de pesenteur)>cire d'abeilles + colophane 1:1 (18,8%)>cire d'abeilles (16,3%) gomme laque en alcool (7,6%)>"Paraloid B72" (1,5%).

3. Après l'examen de l'état des échantillons après la polymérisation de radiation on peut conclure:

On obtient une consolidation parfaite chez les échantillons de bois pur par un polymère de radiation obtenu dans la structure du bois, on obtient l'ainsi dit "ensemble polymère-bois", on conserve la fracture et la couleur du bois à l'exception de l'échantillon de chêne et le poly- buthylacrylate - éthylméthacrylate.

On observe après la polymérisation de radiation du 2-éthylhexylméthacrylate:

Pour le groupe IA - première couche de crêpe-plâtre il arrive un décollement des couches. Cela peut être expliqué par la mauvaise exécution technique des échantillons. Une question importante reste: la déformation augmente-t-elle après la polymérisation? La gélatine, appliquée comme couche d'isolation, devient gluante, on peut attendre sa destruction en résultat de la radiation. La bande de (mastic + dammar 1:1) + "Cosmoloid 80H" 1:3 perd son éclat d'origine. Toutes les autres bandes de consolidation ne changent pas d'état.

Pour le groupe IB - première couche de plâtre - l'état de la première couche est bon. Les autres phénomènes sont les mêmes comme dans le groupe IA.

Pour le groupe IIA - première couche de crêpe - gélatine - sans changement de l'état de la première couche, on observe les mêmes phénomènes comme dans les autres variants d'exécution des échantillons.

Pour le groupe IIB<sub>3</sub> - une bonne consolidation de l'ensemble "bois-première couche détériorée".

Après la polymérisation de radiation du mélange de monomères buthylacrylate + éthylméthacrylate 1:1:

75/18/7-24

Pour le groupe IA - il arrive à certains endroits un décollement de la première couche. Les bandes (mastic + dammar 1:1) + cire d'abeilles 1:1 et (mastic + dammar 1:1) + "Cosmoloid 80H" 1:3 perdent leur éclat. Toutes les autres bandes restent sans changement. On n'aperçoit pas de changement dans la tonalité.

On n'observe pas de phénomènes de la première couches de peinture au cours des autres variants de travail et les résultats sont les mêmes comme chez le groupe IA.

#### C o n c l u s i o n s

On avait mis au point des échantillons à la base des anciennes techniques et technologies dans la peinture des icônes. On avait élaboré une série d'échantillons, imitant le procédé de vieillissement et de destruction des couches de la peinture de l'icône. On a créé une méthode originale d'élaboration d'échantillons pareilles.

On a appliqué de différentes compositions pour la consolidation d'une couche de peinture en but un travail urgent sur une pièce originelle, où c'est surtout la couche de peinture qui est endommagée et où l'on doit éviter la pénétration du monomère ou du mélange de monomères qui aurait amené à des dégâts supplémentaires par ce que le procédé de la polymérisation est exothermique et parce que les monomères acryliques diminuent leur volumes au cours de la polymérisation. On a trouvé la possibilité d'une pareille consolidation préalable.

On a employé de différents monomères et mélanges de monomères pour l'imprégnation et la polymérisation après une irradiation avec rayons "gamma". On a constaté le pourcentage de pesenteur du monomère dans les échantillons. On a fait une comparaison avec les compositions traditionnelles de consolidation des oeuvres de la peinture sur bois.

On a constaté une augmentation importante de la quantité de la composition de consolidation dans les échantillons au cours de l'application de la méthode de l'imprégnation avec monomères et polymérisation subséquente.

C'est le 2-éthylhéxylméthacrylate et le mélange buthylacrylate + éthylméthacrylate 1:1 qui a donné le meilleur effet d'entre tous les monomères, satisfaisant tous les critères pour les matériaux de consolidation pour les oeuvres d'art sur bois, à un régime d'imprégnation dans le vide à 20 mm Hg pendant deux heures. La puissance de la dose d'irradiation était de 0,025 Mrad/heure. Continuité 60 heures. Dose complète 1,5 Mrad.

On a créé une méthode originelle d'examen sur des échantillons d'une nouvelle méthode de consolidation.

Les recherches et la mise en pratique de la méthode continueront sur des oeuvres d'art d'une valeur historique et artistique peu importante.

L'enregistrement de nouveaux problèmes pour le changement de l'éclat et les compositions de cires et de résines, comme la destruction de la gélatine seront des objets importants des futures travaux d'expérimentation, parce qu'on sait que les couvertures de laque d'origine sont basées sur les compositions de résines. La colle forte est un élément de la première couche. La cire et la gélatine sont des moyens de conservation traditionnels de consolidation d'écaillements et de couches de peinture érosées.

On est en train de continuer l'expériment sur des icônes bulgare.

### L i t t é r a t u r e

1. I. Pandev, R. Guéorguiev, K. Nikolov, S. Rouskov, S. Stéfanov, M. Raditcheva, Appareillage de radiation dans un champs gamma pur. Rapport présenté à la IVème réunion de travail dans le domaine de la physique et la technique des réacteurs d'étude, Budapest, IX, 1965.
2. V. Kabaivanov, M. Mihailov, M. Natov, I. Mladenov, Chimie et physique des compositions de grandes mollécules, Edition "Tehnika", S., 1966, p. 265.
3. S. Rafikov, S. Pavlova, I. Tverdohlebova, Méthodes de définir le poids molléculaire et la polydispersion des compositions de grandes mollécules, Edition AN - 1'URSS, M., 1963, p. 317.
4. DIN 53151.
5. BDS - 2314 - 60.
6. S. Iakoubovitch, Etude des matériaux et des couvertures de laque en couleur, Edition "Himia", Moscou-Léningrad, 1952, p. 334.
7. V. Kabaivanov, M. Mihailov, M. Natov, Technologie des matières plastiques et des substances des films, Edition "Tehnika", S., 1962, p. 642.
8. L. Koinova, P. Mitinov, Etude physique et chimique des icones, Revue "Musées et monuments historiques", v. 2, 1972.



## Résumé

On a traité les problèmes de la synthèse par voie de radiation des polymères du type acrylate, ainsi que la consolidation de l'ensemble bois-polycromie. En vue de leur utilisation à la conservation et la restauration des objets de valeur 15 polymères et le Paraloid B72 sont soumis aux études et essais suivant: adhésion, élasticité, dureté d'après Erichsen, vernis, résistance à l'eau, perméabilité à l'eau et à la vapeur, résistance au coup, dureté d'agitation et après thermostatisation - adhésion, élasticité, dureté d'après Erichsen, vernis et résistance au coup.

On envisage les problèmes fondamentaux suivant: Impregnation entière et efficace avec des monomères et une polymérisation subséquente; détermination de la corrélation entre les matériaux originaux utilisés, les matériaux de conservation et les monomères; comparaison avec les méthodes et les matériels classiques existants pour impregnation et consolidation.

On a obtenu des résultats intéressants - point de départ pour futures travaux expérimentaux et application de la méthode sur des oeuvres d'art.



CURRENT RESEARCH ON COLOUR CHANGE IN PAINTINGS AT THE  
NATIONAL GALLERY, LONDON

Garry Thomson

Scientific Department  
The National Gallery  
Trafalgar Square  
London WC2N 5DN  
Great Britain

RÉSUMÉ

Three methods for recording colour change on paintings have been considered by the National Gallery. The first has already been described to the ICOM Conservation Committee (1). Two others are described here: reflectance spectrophotometry and scanning colorimetry. The National Gallery is now set up for routine measurement of colour using a reflectance spectrophotometer specially built for this work by Wright and Wassall at Imperial College, London. Areas about 4 mm diameter are selected for a complete reflectance curve (380-760 nm). Readings will probably be repeated every 5 years. In the second method now being investigated, scanning colorimetry, the painting is scanned at three wavelengths. Reflectance readings are digitized and recorded on magnetic tape. Tapes taken 5 or more years apart will then be compared using computer programmes.

## INTRODUCTION

If we wish to control colour change we must measure it. This most obvious of scientific principles is as yet scarcely applied in the museum world, except in the sense of accelerated laboratory-style experiments. The very slow rate of natural change is, of course, a stumbling block. To detect small changes as soon as possible instrumentation of the highest possible sensitivity must be used. Stability is another difficulty since conditions of measurement must be closely duplicated even when readings are 10 or more years apart.

Of the three candidates considered at the National Gallery for recording colour on paintings so that changes can be measured, one has already been described to the Working Party on Lighting: photographic densitometry ( 1 ).

The other two, which are complimentary and so will be used together, could be called reflectance spectrophotometry and scanning colorimetry.

## 1. REFLECTANCE SPECTROPHOTOMETRY

We already have a good idea of which colours are likely to be changing, and naturally we wish in the first place to concentrate on these. Reflectance spectrophotometry offers the possibility of recording full spectra over the visible range, not of whole paintings, but at selected areas a few millimetres in diameter.

The National Gallery is fortunate in having a reflectance spectrophotometer specially designed for measurements on paintings by Professor W.D.Wright and Dr M.P.Wassall at Imperial College, London. It is now undergoing modifications under the hands of Mrs Linda Bullock and should have started its programme of routine measurements before then end of the year. A short description of this apparatus has been published ( 2 ). Here I recapitulate its special features.

The two main modifications to orthodox design are that (a) the sample area must accomodate a two-dimensional surface of "infinite" extent (a painting of any reasonable size), and (b) the place of measurement must be recorded very accurately. Other requirements are (c) that the instrument must not touch the

surface of the painting, and (d) that it must have an unusually high degree of stability and sensitivity. (e) The necessary adjustments for moving painting and measuring head are easily provided.

In the Wright/Wassall instrument light from a double monochromator passes via a flexible fibre-optics light guide to the measuring head whose position is adjustable in three dimensions. The monochromatic light falls normally on the paint surface, illuminating a patch 4mm in diameter. A photomultiplier collects light reflected at  $45^{\circ}$ . In the measuring head is a 35mm camera to photograph the spot of light on the painting.

This being a single-beam instrument, with carefully stabilized voltage supply, the output is a simple current from the photomultiplier. To convert this to reflectance use is made of an internal standard, and for each painting this internal standard is compared to a standard ceramic tile calibrated by the National Physical Laboratory. To short-cut a lot of hand calculation the digitized output will either be put on paper tape or connected on line to the necessary calculating equipment.

Over a period of three months readings were taken on a sample painting which had to be relocated for each of 18 spectral runs. The standard deviations of the results were as follows:

wavelength (nm)	standard deviation(%)
380	4.95
400	3.64
450	1.97
500	1.91
600	0.87
700	1.12
760	1.79

It is likely that standard deviations will be further improved before the Venice meeting.

## 2. SCANNING COLORIMETRY

The aim here is to store an abbreviated record of the colour of a whole painting in digital form in such a way that this record

can be brought out and compared to a second record taken many years later. The record is described as abbreviated since we record, not a complete reflectance spectrum at every point, but reflectances at say three wavelengths or wavebands, as in colour film.

The two methods, scanning colorimetry and reflectance spectrophotometry, can now be seen to be complimentary. Scanning colorimetry will lead to the discovery of changes which we had not suspected. If we need to know which colours are changing with reasonably certainty - at the very least an important aspect of good museum housekeeping - we need colour records of complete paintings. As we thus increase our knowledge of the colours which are changing with the scanning colorimeter we can obtain full spectra of the changes and in some cases gather chemical information from the spectra using reflectance spectrophotometry.

A method for scanning colorimetry is currently being developed ( 3 ). The method can be broken up into stages, each with problems to solve:

- (a) Scanning the painting
- (b) storing the data
- (c) comparing two records for differences
- (d) measuring the differences revealed by (c).

(a) Scanning. At the outset an important principle to establish is that, although we put into store the digital records of a series of line scans across the painting, we shall not be comparing records line by line but as two-dimensional images. Thereby we do not have to worry that the  $n$ th scan line in the 1975 record, for example, covers precisely the same line in the painting as the  $n$ th scan line on the 1985 record. Bearing in mind that a scan line might be 2mm or less in width, a system which repeated scan line positions to 10% accuracy would have to position the painting to  $\pm 0.1$  mm, a difficult operation where expansion and contraction due to humidity changes are to be reckoned with.

For scanning there is a choice of TV plus videotape (digital



or analogue), flying-spot, photodiode array, or a mechanical scan by a sensor moving close to the painting. For various reasons the last is to be preferred, and a tunable dye-laser may be chosen as light source ( 3 ).

(b) Storage. The amount of data to be stored per painting is large but manageable. To scan a  $1 \text{ m}^2$  painting with a point size of  $2 \text{ mm}^2$  we generate 250,000 points. A single measurement (one 16-bit word or 2 bytes) therefore amounts to  $1/4$  million words in the usual computer format, say 1 million words per painting for 3 colours plus another measurement at each point. This is too much for paper tape, the most permanent form of storage ( $10^3$ - $10^4$  words per reel), but can easily be accommodated on a 10-inch diameter reel of magnetic tape ( capacity  $10^7$  words). Considering how easy it should be to measure, there is a surprising lack of precise information on the permanence of magnetic storage in screened containers. However an interesting design point here arises. Whereas usually for a development to remain moderately cheap one makes use only of "available technology", in this case we can assume with almost complete certainty that data storage systems will improve. We therefore accept what we have for the moment, in the confidence that our record can be transferred in the near future to a better form of storage.

(c) Comparing records to detect differences. Programmes exist for superimposing line-scans automatically. But these large programmes may not be necessary since our own eyes are very good at seeing whether two images are properly superimposed or not. Much more important, we can detect significant differences and reject spurious ones in a way that no programme could rival, from the wealth of our innate and conscious knowledge of how paintings are composed. For this part of the operation one can envisage a CRT display into which the signals from the old and new records are fed, one set of signals having been electrically reversed (positive and negative superimposed). Adjustment of superimposition would be under manual control, and when this has been attained the areas where colour change can now be seen to have taken place would be selected and printed out in a form

suitable for measurement.

(d) Measuring the differences revealed. The main point about the measurement stage is that, whereas very large amounts of data must be rapidly scanned for differences, the differences actually found will hopefully be rare, so that time can be spent on their measurement. Therefore we switch from a highly programmed form of presentation to forms where the record can be closely examined in ways to suit each particular case. In principle there is nothing difficult in calculating reflectance changes and chromaticity shifts from such records.

#### References

1. Paper by Garry Thomson for the Working Party on Lighting, ICOM Conservation Committee, Madrid 1972.
2. Wassall, M.P. and Wright, W.D., 'A special purpose spectrophotometer', Colour 73, p.469. Hilger, London, 1973.
3. I am grateful to Dr R.C.M.Learner of Imperial College and Dr J.E.G.Wheaton of Chelsea Instruments for contributions to the design criteria.

## ÉCLAIRAGE D'UN ATELIER DE RESTAURATION

L. Gaymard

19, Rue du Calvaire  
92 Saint Cloud  
France

### Eclairage d'un atelier de restauration.

L'éclairage artificiel de l'Atelier de Restauration de la Direction des Musées de France ne donnant pas satisfaction, des études ont été entreprises en vue de sa modernisation.

Comme il n'existe, à notre connaissance, dans les autres pays, aucune installation d'éclairage artificiel donnant entière satisfaction aux restaurateurs de tableaux, la conception du nouvel éclairage a nécessité de longues études, des tâtonnements et des essais in situ. Grâce aux conseils et à l'actif concours des Conservateurs du Service de Restauration, et des restaurateurs eux-mêmes, on a pu aboutir à la définition précise des besoins des intéressés en matière d'éclairage.

### I - Définition des besoins des restaurateurs

On est arrivé à la conclusion qu'il est nécessaire d'avoir à la fois un éclairage général de niveau élevé, et un éclairage individuel pour chacun des restaurateurs.

#### 1) L'éclairage général de l'atelier.

Cet éclairage est essentiellement destiné à permettre de déplacer à volonté les postes de travail des restaurateurs, ainsi que les tables et le mobilier divers ; il doit également permettre la consultation facile des documents rangés à la périphérie de l'atelier

On estime le niveau nécessaire de cet éclairage général à environ 1000 lux en service, dans de très bonnes conditions de rendu des couleurs, et avec une température de couleur de l'ordre de 5000 K. Ce niveau de 1000 lux doit être obtenu sur les tables, c'est à dire sur un plan horizontal situé à environ 0m85 au dessus du sol de l'atelier.



la solution la plus pratique pour obtenir un tel éclairage est un plafond lumineux translucide régnant sur toute l'étendue de l'atelier, et équipé de tubes fluorescents dont le rayonnement ultra-violet soit rigoureusement éliminé.

## 2) Les éclairages individuels

En plus de l'éclairage général défini ci-dessus, il est indispensable que chaque restaurateur dispose d'un appareil individuel, lui fournissant sur demande un complément important d'éclairage et répondant aux conditions ci-après :

- a) Cet appareil doit pouvoir prendre toutes les orientations, de façon à pouvoir éclairer normalement l'oeuvre à restaurer, quelle que soit la position de celle-ci.
- b) Il doit fournir, sur le "plan de travail" situé approximativement à 1m50 de lui, et sans le secours du plafond lumineux, un éclairage de 1500 lux.
- c) Cet éclairage doit pouvoir être fourni, à volonté, soit en lumière de 5000 K de température de couleur, soit à 6500 K, cette dernière température de couleur étant nécessaire pour effectuer des retouches dans les bleus.
- d) la lumière fournie doit naturellement être pratiquement exempte de rayonnement ultra-violet, ainsi que de rayonnement infra-rouge.
- e) L'appareil doit pouvoir être manœuvré aisément ; en particulier, il doit pouvoir être abaissé ou élevé à volonté ; pour faciliter la circulation, il doit être suspendu, et non porté par un pied.

## II - Description de l'appareil d'éclairage individuel

En raison de ces conditions nombreuses et complexes, il est impossible de trouver dans le commerce un appareil satisfaisant. On a ainsi été conduit à construire un appareil de conception entièrement nouvelle, dont les caractéristiques sont les suivantes.

- 1) L'éclairage étant fourni par des tubes fluorescents, l'appareil se présente sous la forme d'un boîtier en tôle rigide de dimensions :

125 cm X 68,5 cm X 38,5 cm

Ce boîtier présente deux faces opposées éclairantes, l'une munie de 6 tubes à 5000 K, l'autre de 6 tubes à 6500 K. Chaque tube, muni d'une gaine anti U.V.,



est placé au foyer d'un réflecteur cylindro-parabolique en aluminium brillanté. Chaque face éclairante de l'appareil est munie d'une grille de défilement, et d'un vitrage en Listral.

- 2) L'appareil est porté par un étrier, qui permet de la faire pivoter autour de son axe.
- 3) Un système de suspension par pantographes compensés, dont l'extrémité supérieure peut rouler sur les rails de plafond, et dont la partie inférieure est fixée à l'étrier du luminaire, permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté et sans effort.
- 4) Cet équipage peut être déplacé en long et en large dans l'atelier, grâce à un assemblage complexe de poutres transversales sur appuis muraux, et de rails longitudinaux.

### III - Description d'un appareil individuel simplifié.

En raison de son encombrement et de son poids (de l'ordre de 92 kgs), ainsi que de l'inévitable encombrement des pantographes, l'ensemble décrit ci-dessus ne convient que pour un atelier de dimensions importantes, tel le Grand Atelier de restauration, dont les dimensions approximatives sont :

Longueur : 22 m 50

Largeur : 14 m 50

hauteur sous verrière : 6 m

Mais un tel ensemble ne pouvait convenir aux trois petits ateliers dits "Ateliers Marengo", nouvellement affectés à la restauration.

Ces ateliers, dont les surfaces respectives sont de 15 m<sup>2</sup>, 12 m<sup>2</sup> et 12 m<sup>2</sup>, n'ont qu'une hauteur sous plafond de 3m20.

On a donc renoncé aux déplacements transversaux et verticaux de l'appareil, ainsi qu'à la possibilité de disposer d'un éclairage à 6500 K.

Pour ces trois petits ateliers, de faible hauteur sous plafond, on a supprimé la suspension pantographique et fixé l'appareil d'éclairage, par un étrier, à un chariot de plafond, lequel se déplace sur un rail longitudinal placé dans le grand axe de chaque atelier.

Cet étrier permet à l'appareil de pivoter autour de son axe longitudinal, l'amplitude du pivotement pouvant atteindre 40° de part et d'autre du plan horizontal.

L.GAYMARD

Ingénieur-Conseil de la Direction des Musées de France  
Ingénieur-Conseil à l'ICOM.

RESUME

L'installation d'éclairage récemment adoptée pour l'Atelier de restauration comporte :

- 1) Un éclairage général d'un niveau de 1000 lux et de 5000 K de température de couleur, assuré par un plafond translucide équipé de tubes fluorescents.
- 2) Des appareils d'éclairage individuel, permettant à chaque restaurateur d'obtenir, sur l'oeuvre à restaurer, un éclairement de 1500 lux, à volonté à 6500 K ou à 5000 K. Le passage d'un type de lumière à l'autre s'obtient en faisant basculer l'appareil, lequel présente deux faces éclairantes.

Une suspension pantographique compensée permet d'imprimer à l'appareil des déplacements verticaux.

Un système de poutres transversales reposant sur appuis muraux, et de rails longitudinaux, permet de déplacer l'aquipage en long et en large dans l'atelier.

## CLIMATOLOGIE AU MUSÉE DU PRADO

Dr. José María Cabrera et Ana María Cifuentes

Instituto de Conservación y Restauración de  
Obras de Arte  
Palacio de America  
Av. Reyes Catolicos  
Ciudad Universitaria  
Madrid 3  
Espagne

RESUME.

L'analyse porte sur les données recueillies au Musée du Prado, pendant huit mois, en ce qui concerne l'humidité relative, la température, la pollution atmosphérique, l'occupation et l'éclairage. Pour la synthèse des données, on a recours au calcul statistique et le texte est illustré par des graphiques qui facilitent une compréhension rapide du milieu ambiant dans lequel vivent les collections de tableaux.

INTRODUCTION.

Le Musée National du Prado, conçu au XVIII<sup>e</sup> siècle comme Académie des Sciences (1) par Charles III et ses ministres, fut réalisé par l'architecte le plus génial de son temps, Juan de Villanueva. Les collections royales de peintures, commencées par les "Rois Catholiques" et enrichies par les monarques suivants, sous le règne de Ferdinand VII elles se trouvaient si mal aménagées dans diverses dépendances, que les plaintes continuelles soulevées par le mauvais état de conservation des tableaux motivèrent que ce souverain entreprit la restauration du magnifique bâtiment de Villanueva où les collections commencèrent à être installées en juillet 1818 (2).

A l'heure actuelle, l'histoire se répète. En effet, il ne fait pas de doute que les conditions climatiques sont la cause principale qui explique que les traitements de restauration des tableaux (spécialement le dévernissage), qui auparavant se faisaient tous les 50 ans, s'appliquent désormais beaucoup plus fréquemment.

En général, les déficiences des conditions climatiques semblent dériver des caractéristiques inadaptées du Monument, qui ne lui permettent pas de supporter les conditions actuelles imposées par le fonctionnement du Musée: nombre élevé de visiteurs, emploi du chauffage pendant environ cinq mois de l'année, utili-



sation de l'éclairage naturel à travers des fenêtres et, surtout, système unique d'aération "naturelle" avec ouverture des balcons sur un des quartiers de Madrid où les taux de pollution atmosphérique sont le plus élevés, alors que la capitale est déjà l'une des villes d'Europe les plus atteintes par ce fléau.

Afin de mesurer les caractéristiques du climat au Musée, on a commencé, en juillet 1974, à déterminer les principaux paramètres qui nous intéressent. Ces données, intégrées aux caractéristiques structurales et architecturales du bâtiment et avec pour base un programme adapté d'emplois et de fonctions par zones, serviront de point de départ pour l'élaboration d'un projet de climatisation qui garantisse une conservation convenable des collections. Dans la présente communication, qui porte sur les données recueillies jusqu'en février 1975, on réunit les renseignements de huit mois de mesure.

### 1) HUMIDITE RELATIVE ET TEMPERATURE.

Il a été installé 22 thermohygrographes, un à l'extérieur et 21 dans différentes salles sélectionnées aux quatre étages — du bâtiment en fonction des diverses orientations: (4)

Sous-sol.— Salle 101.

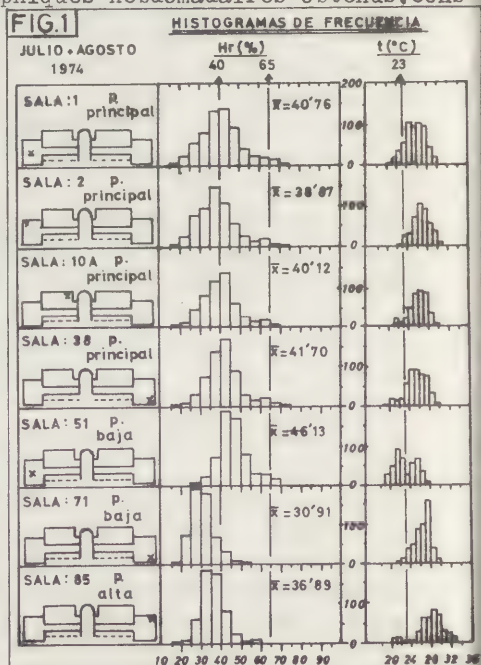
Rez-de-chaussée.— Salles: 51, 56, 71, 75 et "atelier de restaurat!"

1er étage.— Salles: 1, 2, 9, 10A, 12, 15, 18A, 27, 38 et 39.

2ème étage.— Salles: 82, 85, 89, 91 et 97.

Les enregistrements graphiques hebdomadaires obtenus, constituent les renseignements de base des méthodes analytiques employées, à savoir: 1) synthèse bimensuelle sur des histogrammes de fréquence (fig.1) et, 2) synthèse mensuelle graphique et l'analyse statistique(5); les graphiques de fréquences — permettent aussi une vision plus réelle de l'Hr sur les matériaux — hygroscopiques des supports des peintures.

Après avoir essayé de représenter les histogrammes pour des périodes de durée différente, en comparant entre elles les différentes salles et les différentes périodes pour une même





salle, nous avons constaté que les histogrammes bimensuels représentent de trop grandes marges de fluctuation de Hr et t, et qu'ils ne reflètent pas avec la précision voulue les variations importantes en fonction du temps, pouvant avoir modifié le degré d'humidité du matériel. Nous avons dès lors sélectionné le "mois" comme unité de mesure et choisi le système de représentation de fréquences tout au long des mois

#### Conditions climatiques à l'extérieur

Mois	Hr (%)			t (°C)		
	$\bar{x}$	Sx	S $\bar{x}$	$\bar{x}$	Sx	S $\bar{x}$
VII	50,05	14,88	0,61	25,60	5,98	0,45
VIII	46,02	13,70	0,58	24,28	6,28	0,44
IX	49,01	15,30	0,91	22,03	4,21	0,40
X	-	-	-	-	-	-
XI	59,26	10,29	0,62	7,79	2,81	0,24
XII	58,18	12,23	0,62	5,29	2,90	0,21
I-75	55,38	12,31	0,59	5,93	2,74	0,20
II	52,88	12,11	0,59	7,40	2,92	0,22

is, ce qui nous paraît le plus utile. Nous avons ainsi éliminé l'unité "15-jours", ayant observé que les variations de Hr dans celle-ci ne peuvent pas représenter, dans leur équilibre de fréquences, les perturbations importantes où se déroule la vie des tableaux au Musée du Prado. Les fig.2,3 et 4 montrent les graphiques qui correspondent à six des salles étudiées, représentatives des quatre étages du bâtiment.(6).

## 2) POLLUTION ATMOSPHERIQUE.

Nous disposons uniquement des données obtenues par le Laboratoire de la Municipalité de Madrid, pendant un mois du 28/2 - 27/3 1972, au moyen de quatre stations de mesure qui captent le SO<sub>2</sub> et les fumées et qui fournissent des échantillons quotidiens. Les capteurs ont été installés de la manière suivante: 1:"Les Médicines"; 2:"Salle des Conférences"; 3:"Noirs de Goya"; 4:"Peintures Françaises". Les données obtenues sont mises en rapport, en ce qui concerne les valeurs maximums, minimums et moyennes, avec celles obtenues à l'extérieur, par la station située la plus près du Musée, et avec la valeur moyenne des 45 stations réparties dans Madrid.(Les valeurs sont exprimées en microgrammes par m<sup>3</sup>).

#### VALEURS MOYENNES

MUSEE DU PRADO										P.CANOVAS		MADRID			
Capt-1		Capt-2		Capt-3		Capt-4		Moyenne							
SO <sub>2</sub>	Fum	SO <sub>2</sub>	Fum	SO <sub>2</sub>	Fum	SO <sub>2</sub>	Fum	SO <sub>2</sub>	Fum	SO <sub>2</sub>	Fum.	SO <sub>2</sub>	Fum		
143	99	187	90	140	90	151	98	155	94	72	215	154	243		
Valeurs MAXIMUMS									Valeurs MINIMUMS						
		Musée		P.Canovas		Madrid				Musée		P.Canovas		Madrid	
		SO <sub>2</sub>	Fum.	SO <sub>2</sub>	Fum.	SO <sub>2</sub>	Fum.	SO <sub>2</sub>	Fum.	SO <sub>2</sub>	Fum.	SO <sub>2</sub>	Fum.	SO <sub>2</sub>	Fum.
		475	253	167	409	264	373	57	28	32	98	93	124		
Capteur	2	1						1	1						

FIG. 2

## HISTOGRAMAS DE FRECUENCIA

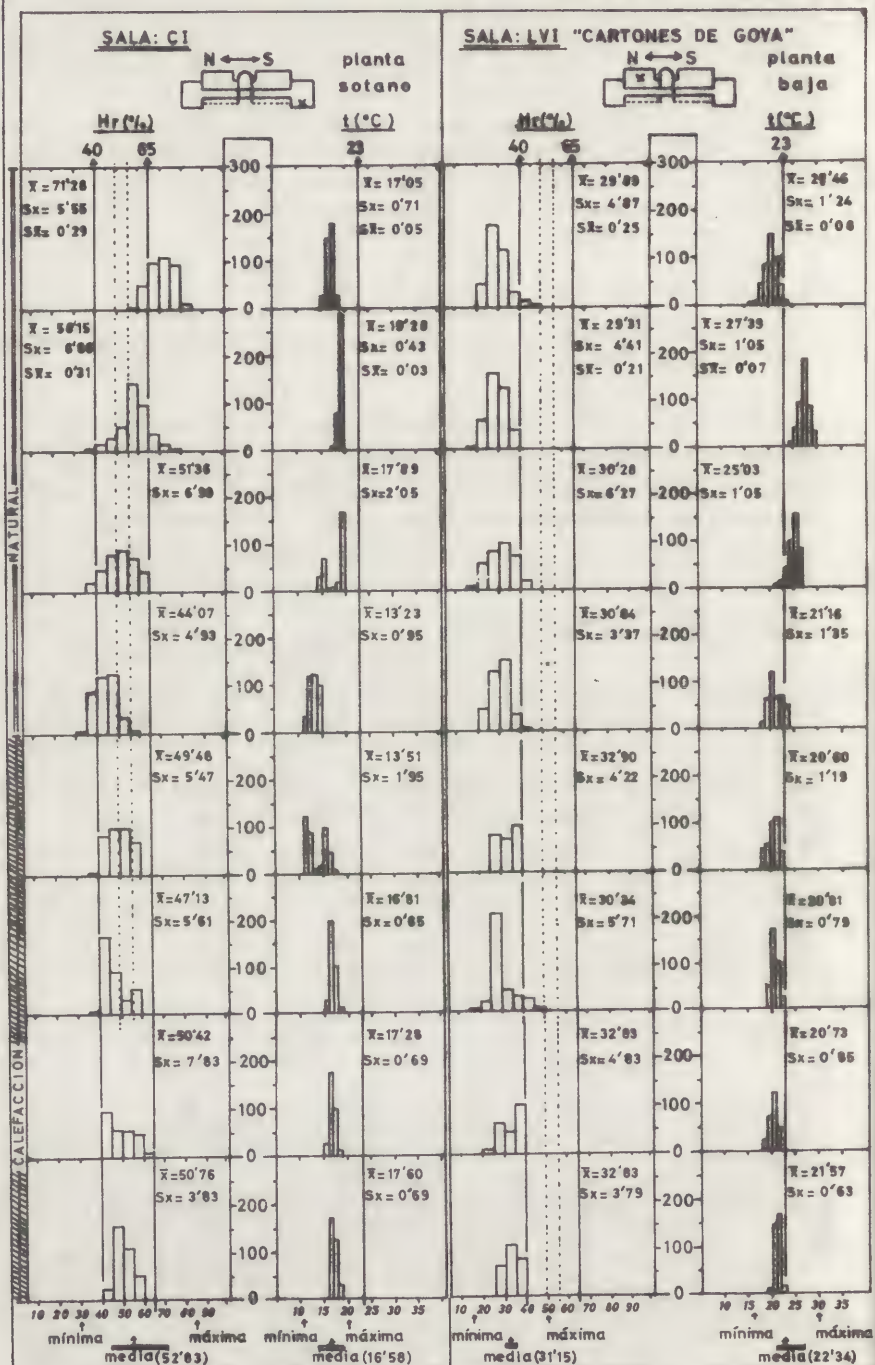
julio -1974  
a  
febrero-1975

FIG. 3

## HISTOGRAMAS DE FRECUENCIA

Julio -1974  
a  
febrero1975

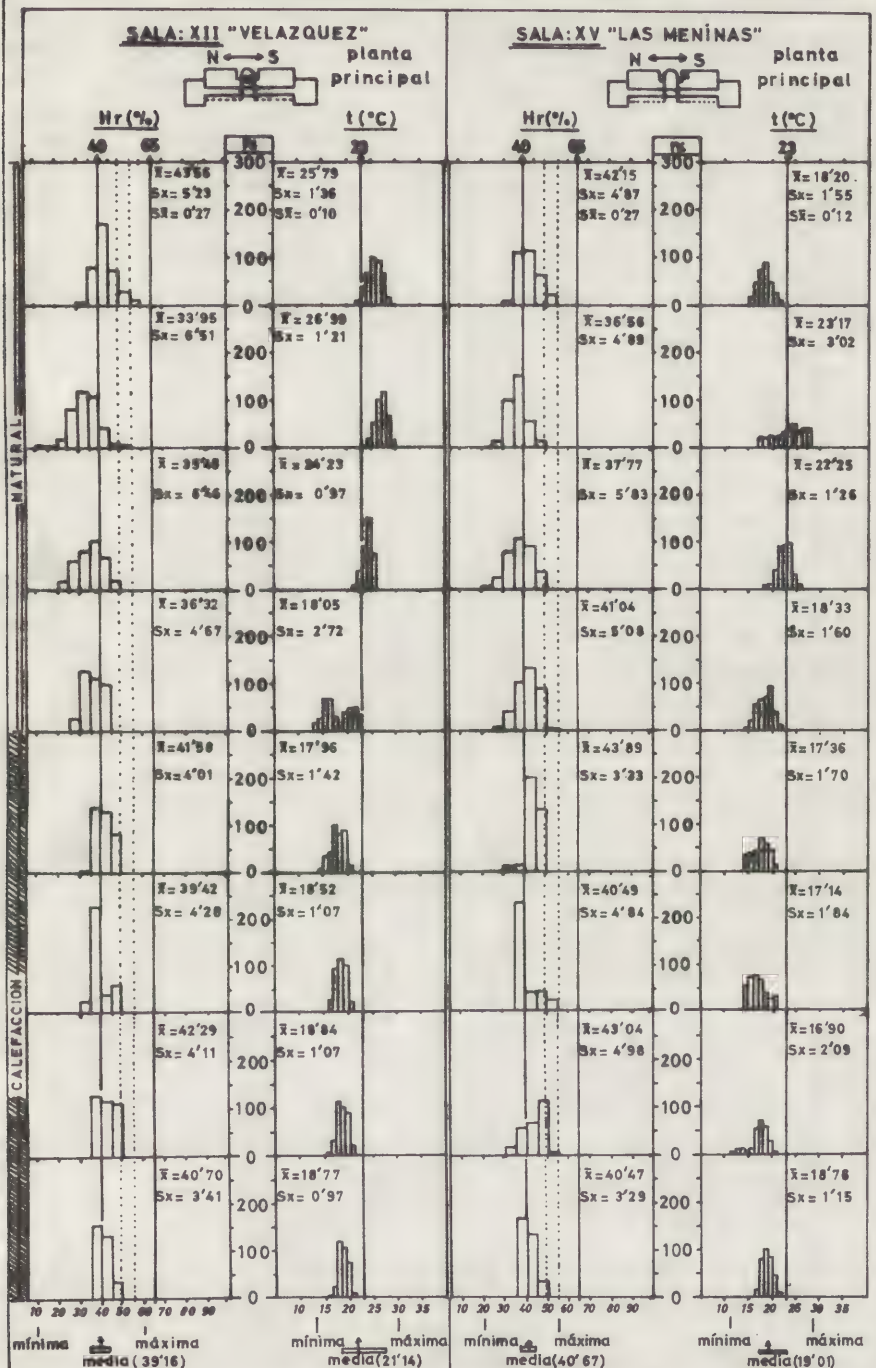
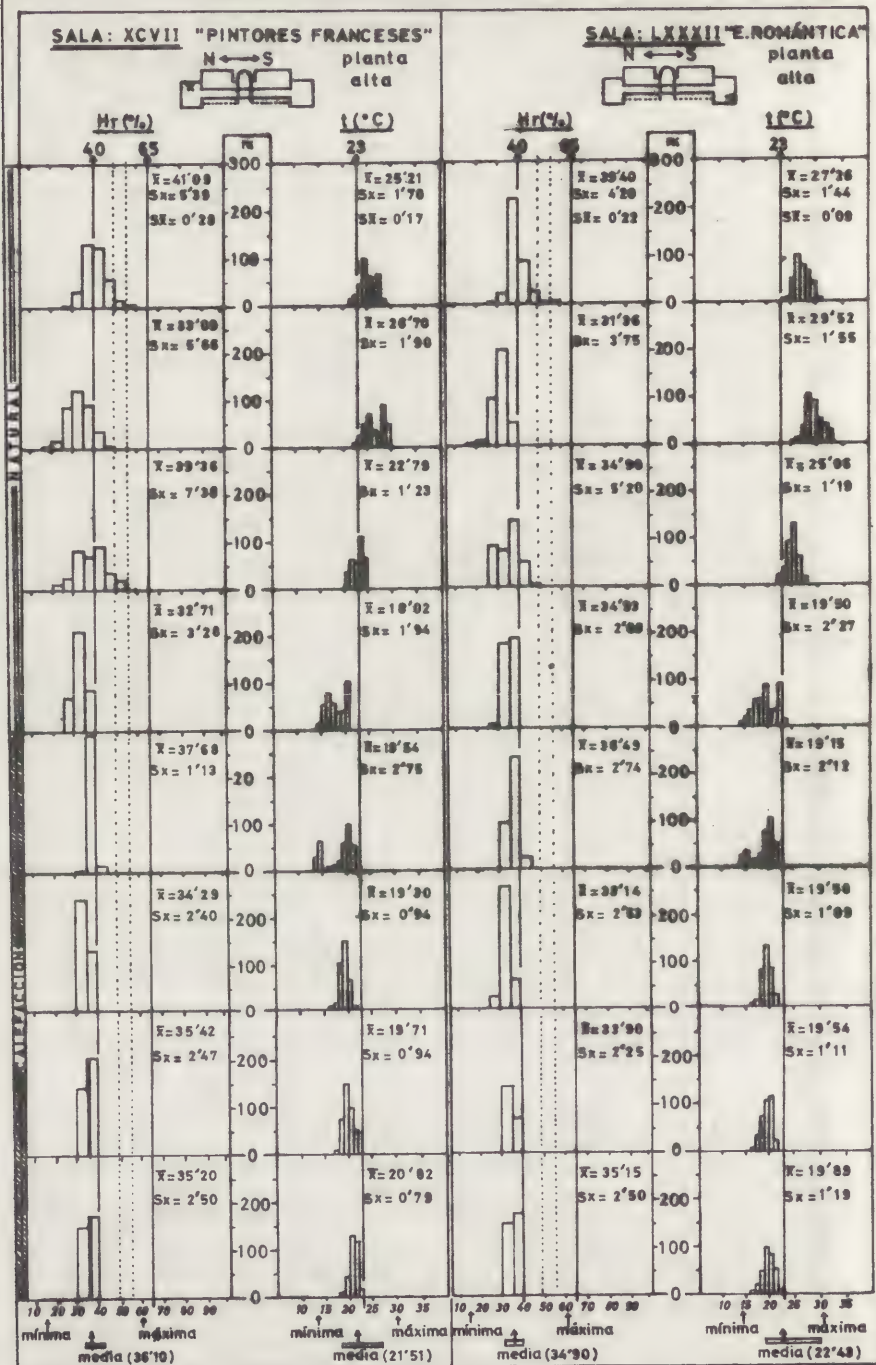




FIG.4

## HISTOGRAMAS DE FRECUENCIA

julio -1974  
a  
febrero-1975





### 3) CARACTERISTIQUES D'OCCUPATION.

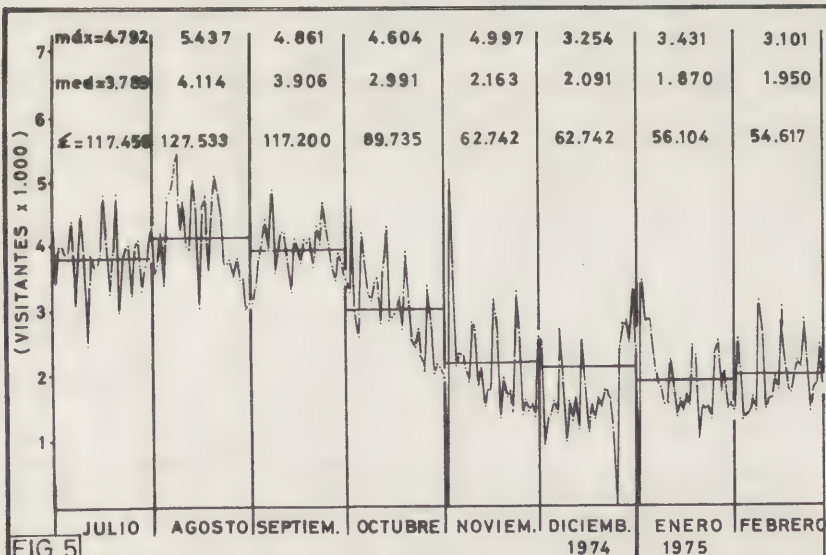
Le nombre quotidien de visiteurs du Musée est systématiquement relevé par son administration, ce qui nous a permis d'en analyser l'évolution au cours du temps; la période d'observation est, en général, représentative du nombre des visiteurs, avec quelques exceptions très limitées pendant la Semaine Sainte, un maximum absolu ayant été enregistré le 1 avril 1972 avec 11.514 visiteurs et un autre plus petit le samedi 21 avril 1973 avec 10.279 visiteurs.

Afin de connaître le taux d'occupation du Musée, nous avons contrôlé les entrées et sorties toutes les demi-heures pendant les heures d'ouverture, au cours d'une période d'observation d'un mois entre le 10/X et le 10/XI 1974. La figure 6 représente les courbes d'occupation correspondant aux quinze premiers jours. Les jours ouvrables, les courbes sont toujours bimodales avec des maximums se situant aux environs de midi et de 16 heures; on peut également constater la durée de la visite ou "temps de permanence pour une charge d'occupation définie", le maximum se situant à "l'heure du déjeuner" avec le minimum d'occupants qui d'habitude se trouve au bar.

Le calcul statistique de la ligne de régression Visiteurs/Occupants (fig.7) permet de constater que le chiffre de visiteurs

#### VISITEURS 1964-74

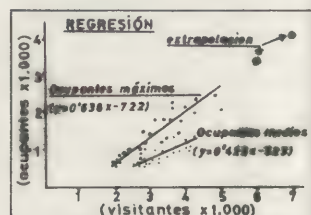
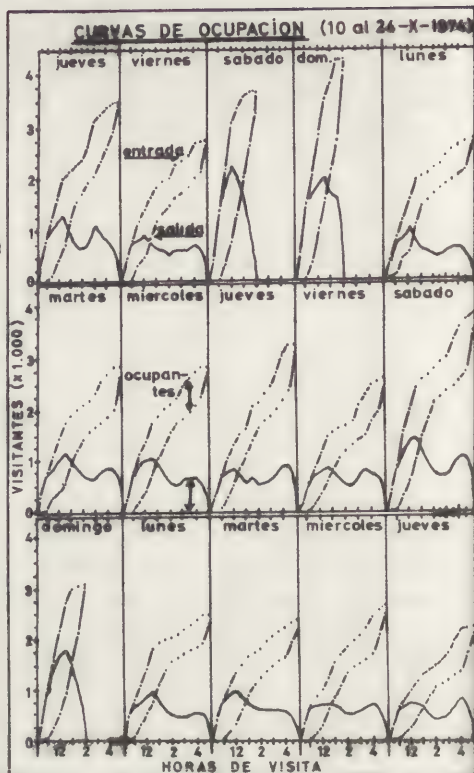
1964 -	673.610
65 -	819.802
66 -	898.467
67 -	899.321
68 -	922.484
69 -	1.068.989
1970 -	1.268.062
71 -	1.178.124
72 -	1.265.555
73 -	1.221.730
74 -	1.110.986



le plus fréquent, 3.500 personnes par jours, correspond à un niveau maximum d'environ 1.500 occupants. En extrapolant, pour une journée de 7.000 visiteurs, nous obtiendrions une occupation maximum moyenne d'environ 4.100 personnes.

Avec l'intention de déterminer par zones les charges d'occupation, nous avons procédé à des relevés les 26, 27 et 28 octobre; en tenant compte des valeurs moyennes obtenues, on a établi le tableau ci joint pour une occupation moyenne de 1.450 personnes dont 1.411 étaient localisées; ces données ont été obtenues en employant 12 observateurs, avec une fréquence de mesure de 15 minutes, pendant les heures de midi qu'on prévoyait de charge maximum et que les faits ont ensuite confirmées. Les coefficients d'occupation qui sont signalés sont les plus fréquents. Un "divertissement mathématique" nous permet de voir qu'en les multipliant par 3, nous obtiendrions les valeurs correspondants à 7.000 visiteurs.

Nous utilisons le terme "divertissement" parce que ces calculs ne tiennent pas compte de faits aussi fréquents que "le groupe compact, plus ou moins nombreux" de touristes qui circulent rapidement suivant des itinéraires.



#### CARGA DE OCUPACIÓN POR SALAS

SALA N°	Italianos del Renacimiento															
	2	3	4	5	6	7	7A	8	8A	8B	9	9A	9B	10	10A	10B
Ocupantes	12	10	9	12	6	7	8	7	5	3	13	12	22	10	7	11
SALA N°	Velezquez								Rubens							
	11	11A	12	13	14	14C	15	16	16A	17	17A	18	18A	19	20	21
Ocupantes	9	6	88	19	19	4	41	9	16	4	8	8	20	9	13	9
SALA N°	galer. 1				Goya				Primitivos Flamencos							
	22	23	24	39	31	32	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Ocupantes	12	9	132	31	42	7	6	4	5	5	9	8	8	8	15	26
SALA N°	Goya															
	49	50	51	53	54	55	55A	55B	56	56A	56B	56C	57	57A	57B	59
Ocupantes	20	30	60	26	12	22	23	11	32	35	5	6	22	32	18	8
SALA N°	Goya															
	60A	61	61A	confer.	62	62A	63	63A	64	65	66	67	68	72	74	75
Ocupantes	4	5	4	150	4	4	5	5	5	4	5	5	12	5	8	40

néraires fixes ou les groupes d'écopliers et d'étudiants qui, le premier jour de l'année scolaire ou académique, se trouvent — tous dans la section "art roman" et continuent de se rencontrer au fil des mois, dans les sections "Primitifs Flamands", "Velasquez", "Goya"...

Toutefois, actuellement, les endroits ouverts au public à plus forte concentration de personnes sont indiscutablement: au rez-de-chaussée.— la salle LI avec son point de vente, les — salles de Goya et le bar, ainsi que la salle de conférences — avec ses 150 places occupées les samedis et dimanches; et au premier étage.— les salles Greco, Velasquez, la salle XXXII de Goya avec "La famille de Charles IV" et la galerie centrale (salles 24 à 39) avec son petit point de vente où il n'est pas rare de voir un groupe de 40 personnes. Bien que ces préférences actuelles soient clairement définies et constatées, il nous faut dans notre tentative de détermination de zones et dans une perspective d'avenir, prendre en considération une certaine évolution des goûts comme celle qui se produit avec Murillo pour qui le nombre des visiteurs semble augmenter. Cette même orientation est justifiée par le projet de construction d'un nouveau — Musée "Francisco de Goya" qui libérera une surface d'approximativement 1.200 m<sup>2</sup>.

#### 4) ECLAIRAGE.

Les relevés sont faits systématiquement depuis le 1er août 1974, à raison de deux fois par jour: le matin de 10h 30 à 12h et l'après-midi de 14h 30 à 16h, en employant un luxmètre — de 0 à 500 lux. Dans chacune de 11 salles mesurées, il a été — choisi trois points fixes, à mi-hauteur des tableaux, où se situe l'instrument, ces points se trouvent en face et sur les côtés de la source dominante d'éclairage. Le tableau ci-joint résume les valeurs moyennes obtenues pour deux salles (38 et 40), à éclairage "naturel" et "mixte" respectivement (éclairage électrique compris entre 50 et 65 lux). En général, on constate que l'éclairage présente de grandes variations, qu'il est habituellement déficient et qu'il n'existe pas de protection U.V.

#### NOTES.

- (1) Rumeu de Armas, A. "Conférence Ciclo Politeia", MAD, 2-74
- (2) Catalogue du Musée du Prado, MADRID-1972.
- (4) Fabriqués par Fischer KG (hygromètre à cheveu), contrôlés par un psychromètre type Assman (Wilh Lambrecht KG).
- (5) La lecture de graphiques se fait de 2h en 2 heures.
- (6) Nous avons utilisé un calculateur H.P.-65, avec un — programme STD 02A modifié par nous mêmes pour grouper dans le calcul répétitions de données.



## VALEURS MOYENNES D'ECLAIRAGE

Mois	SALLE XXXVIII			SALLE XL		
	$\bar{x}$	Sx	S $\bar{x}$	$\bar{x}$	Sx	S $\bar{x}$
VIII	8,71	4,00	0,67	43,53	6,14	0,68
	102,12	31,80	26,21	88,24	23,78	21,57
	71,22	13,27	4,09	53,18	9,97	3,35
IX	8,63	4,32	1,11	35,32	2,47	0,97
	114,80	25,24	12,32	83,74	9,64	2,24
	69,63	23,54	5,52	48,84	3,42	0,75
X	14,08	5,29	1,08	38,80	2,96	0,59
	189,60	72,19	14,44	69,68	11,25	2,25
	131,20	54,89	10,98	52,88	2,91	0,58
XI	13,39	7,49	1,56	37,61	4,08	0,85
	193,57	111,13	23,17	63,87	18,17	3,79
	117,35	82,59	17,22	54,39	8,41	1,75
XII	12,41	7,39	1,58	42,91	7,02	1,50
	180,45	111,11	23,69	58,50	11,15	2,38
	112,86	76,75	16,36	54,59	6,73	1,43
I-75	6,65	5,98	1,34	47,55	1,85	0,41
	92,10	85,24	19,06	62,50	8,20	1,83
	40,30	33,64	7,52	56,05	4,86	1,09
II	8,40	8,98	2,01	46,45	4,55	1,02
	92,85	70,18	15,69	70,35	17,56	3,93
	63,70	53,84	12,04	60,55	8,33	1,86
VIII	8,43	4,12	0,56	46,96	8,81	3,31
	107,57	49,23	23,02	90,91	39,84	21,45
	49,17	11,42	5,14	64,13	21,12	6,65
IX	11,61	19,85	5,62	82,89	32,03	15,09
	102,06	34,82	12,37	148,06	33,34	7,91
	91,22	32,29	10,81	103,56	20,67	4,37
X	6,13	2,69	0,56	50,78	12,03	2,51
	59,95	22,40	4,89	104,35	34,08	7,11
	42,29	22,24	4,85	81,87	26,07	5,44
XI	7,56	3,03	0,72	46,00	6,89	1,62
	67,06	30,92	7,29	103,22	38,93	9,18
	51,72	30,83	7,27	83,44	28,25	6,66
XII	8,56	3,10	0,77	52,06	8,96	2,24
	82,38	39,40	9,85	107,88	24,18	6,04
	77,73	35,07	9,05	83,06	15,45	3,86
I-75	7,00	5,58	1,32	53,83	8,23	1,94
	93,06	75,41	17,77	26,17	37,59	8,86
	61,44	56,11	13,23	76,50	23,85	5,62
II	4,86	3,44	0,75	54,38	6,95	1,52
	65,67	42,34	9,24	104,33	44,05	9,61
	48,14	51,99	11,34	81,90	24,03	5,24

MATIN

APRÈS-MIDI



## STUDIES ON PHOTOCHEMICAL DETERIORATION

R.L. Feller

National Gallery of Art Research Project  
Carnegie-Mellon University  
4400 Fifth Avenue  
Pittsburgh, PS  
U.S.A. 15213

Summary

Studies on the deterioration of thermoplastic resins are summarized and note taken of a recent review of the principles of autoxidation. Three classes of photochemical stability are proposed based on the BS1006:1971 blue-wool fading standards and preliminary results of exposing these standards to four sources of illumination are given. Initial observations on the depth of fading in oil paints are presented.

Deterioration of Protective Coatings

The National Gallery of Art Research Project is continuing its investigation of the effects of light on thermoplastic resins, particularly in the search for polymers that do not tend to lose their solubility owing to cross-linking. Polymers that are highly resistant to photochemically induced cross-linking are seldom completely inert and it is natural to question the various kinds of chemical changes that take place. One process that can occur is the loss of volatile components owing to the degradation of portions of the resinous structure. In the report to the varnish subcommittee, data are presented on the loss of weight of ethylene-vinylacetate (EVA) copolymers in comparison to polyvinylacetate (PVA) and Paraloid<sup>®</sup> B-72 ("Acryloid" in America, a copolymer of methylmethacrylate and ethylacrylate).

A second major process that may take place during aging is breaking of the polymer chains. This can lead to lowering of the tensile strength, and can generate tackiness owing to the production of low-molecular-weight fragments in the film. Research in the past three years has shown that the two very highly stable types of polymers represented by Paraloid<sup>®</sup> B-72 and polyvinylacetate tend to chain break under severe conditions of photochemical degradation rather than cross-link.

Lastly, there are processes in deterioration that result in the need for stronger solvents to remove films as they age owing to the fact that the chemical structure of the resin becomes more highly oxidized. Using the system of solvents of increasing solvent power, described in 1972 (1), the Research Project has undertaken extensive studies to determine the rate at which various polymers that resist cross-linking nevertheless tend to require solvents of higher solvent power, or polarity, to remove them in the course of aging. Preliminary data in this area of investigation is also reported to the varnish subcommittee.

#### Standards of Photochemical Stability

The application of accelerated deterioration tests on protective coatings and dyes naturally raises the question of standards. First of all, one would like to have a measure of what a "severe" or a "mild" exposure represents in terms of expected conditions within museums.

Several years ago, we recommended three standards of lightfastness of colorants on the basis of British Standard BS1006: 1971, the blue-wool fading standards approved by the International Standards Organization. (2) (3) If tests of photochemical deterioration are carried out primarily under visible and the near ultraviolet (320-400 nm) wavelengths, it seems practical to suggest that "unstable" materials would be those that might fade in color, or significantly change in physical properties, in about twenty years on the wall of a well-illuminated gallery. (The latter is considered to have an annual exposure of diffuse daylight illumination on the order of 150,000 foot-candle hours per year.) It is suggested that such materials would significantly change properties in an exposure equivalent to that sufficient to cause noticeable fading in BS1006 standard cloth No. 3. For convenience, "excellent" materials could be defined as those that resist significant deterioration or fading in an exposure equivalent to that necessary to cause fading in BS1006 standard cloth No. 6. (4) Table I summarizes the proposed standards.

#### Behavior of BS1006:1971 Blue-Wool Standards

The suggestion that the internationally accepted blue-wool fading standards serve as a convenient control reference in photochemical exposures raises questions concerning the precision with which these standards can be used. Much has been written about the effects of temperature, humidity, and spectral distribution on the rate of fading of these eight standards. Reading this extensive literature will convince the investigator that problems of poor precision are to be expected whenever these blue-wool standards are used by various workers under different exposure conditions. Nevertheless, BS1006:1971 provides inexpensive, readily available and internationally accepted standards which should do much to facilitate general discussions of this subject

among colleagues. In our laboratory, we regularly use the small cards that are supplied by the Swiss Standards Organization, kindly brought to our attention by Dr. Bruno Mühlethaler.

In 1967, we published a curve showing the fading of the first three blue cloths on the wall of a naturally illuminated gallery. (5) The importance in presenting these data was, first of all, to show that, although the degree of fading was estimated only visually on the basis of the BS2662 geometric grey scale, a systematic plot of data could be obtained on semi-logarithmic paper (Figure 1). Secondly, because it was known that the average annual intensity of illumination on the particular wall on which these blue cloths were hung was about 150,000 foot-candle hours per year, the results provided a general indication as to the degree of fading that would be caused in Class 1, 2 & 3 dyestuffs under these conditions. Practical insights were thus gained regarding the findings of Padfield and Landi. (6)

Figures 2, 3 and 4 present preliminary data on the fading of the BS1006:1971 blue-wool standards under fluorescent lamps, on the roof of Carnegie-Mellon Institute, and under an RS-type sunlamp at a distance of about 8 inches from the lamp. The slope of the data in Figures 2 and 3 is close to 0.6, the value reported by Jaeckel and Ward. (7) In contrast, under the RS-type sunlamp, the slope is very close to 1; Jaeckel and Ward reported a slope of 1 for data on fading outdoors in Chicago.

We are pleased that simple visual observations using the BS2662 grey scale can generate the type of data shown in Figures 1 - 4. Although instrumental measurement of the extent of fading can help lend greater precision to such observations (5) (8), considerable problems regarding the effects of temperature, humidity, and spectral distribution of the radiation remain. One of the most serious is presented by the different slopes of the curves under different conditions. For this reason, it may be necessary to compare the severity of different tests primarily at the time at which first perceptible fading occurs, shall we say at GS 4. In spite of obvious problems, we intend to explore further the utility of the BS1006 blue cloths as controls in exposure tests.

With respect to other possible standards for photo-chemical exposure, we have stated elsewhere that butylmethacrylate is a convenient reference material for studies of cross-linking. (9) Titanium white-alizarin mixtures of about Munsell value 7, representing a paint that has a lightfastness equivalent to about BS1006 Class 4.5, are also convenient. (2) (10) It is useful if more than one type of "control" accompanies each exposure.

#### Theoretical Considerations

In our 1972 report to this subcommittee, mention was made of the need to understand the mechanism of autoxidation, an



important process of deterioration that has certain known features with respect to photochemical initiation. Since that time, we have prepared a formal review of the kinetic laws of autoxidation. (11) This theoretical analysis has been useful in pointing out that, in those processes that involve the formation of organic peroxides, light is very likely to reduce, if not eliminate, an induction time. The theory also explains that antioxidants tend not to be especially effective in combatting photochemical deterioration, in contrast to thermal degradation that involves long kinetic chain lengths. Other practical aspects of photochemical deterioration are being investigated in the light of this theoretical analysis.

#### Fading of Paints

Investigations on the fading and discoloration of pigments and vehicles continue. A problem of considerable importance in the analysis of the color changes in paint is the question of depth of fading. The data in Table II indicate that a variety of organic pigments fade little more than about 20 microns below the surface even after severe exposure. This information was obtained by the simple procedure of taking cross-sections of exposed samples and measuring the apparent depth of fade under the microscope equipped with a micrometer eyepiece. I first saw a clear demonstration of the narrow zone of fading in this manner in a cross-section of a paint based on Geranium lake presented by M. Coradin in a report at an earlier ICOM Committee on Conservation meeting. Thomson has discussed the theoretical equations that explain why the depth of photochemical effects in paints and varnishes generally will be confined to the upper surface. (12)

To the best of our present knowledge, the faded layer is sufficiently translucent that some of the original color shows through. This result has considerable importance when one begins to analyze the rate of fading, because the color of faded paint evidently will not be the result of "complete hiding" as is generally required in precise spectrophotometric measurements. Thus, the apparent rate of fading will tend to be slower than expected because the color of the faded or unfaded paint below influences the appearance of the faded specimen.

The investigations summarized in Figures 1, 2, 3 and 4 and in Table II, represent supporting information recently acquired in a long-term research program concerning the fading of pigments and dyes.



## References

1. R. L. Feller, C. W. Bailie, "Solubility of Aged Coatings Based on Dammar, Mastic and Resin AW-2", Bulletin of the American Group-IIC, 12, No. 2 (1972), pp. 72-81.
2. R. L. Feller, "Felt-tipped Markers and the Need for Standards of Lightfastness for Artists' Colorants", Bulletin of the American Group-IIC, 8, No. 1 (1968), pp. 24-26; Inter-Society Color Council Newsletter, 192, pp. 10-11 (Jan. - Feb., 1968).
3. British standard 1006:1971, "Methods for the determination of the colour fastness of textiles to light and weathering", International Organization for Standardization Recommendation R105.
4. When the standards of lightfastness were originally proposed, we considered a standard of 6.5 to be equivalent to something that wouldn't fade for at least 200 years on a well-lighted wall.
5. R. L. Feller, "Problems in Reflectance Spectrophotometry", London Conference on Museum Climatology, London, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (1968), pp. 257-269.
6. T. Padfield and S. Landi, "The Light-Fastness of the Natural Dyes", Studies in Conservation, 11 (1966), pp. 181-193.
7. S. M. Jaeckel, C. D. Ward and D. M. Hutchings, "Variations in Assessment of Light Fastness and in Rates of Fading and Spacing of the Blue Standards", J. Soc. Dyers & Colourists, 79 (1963), pp. 702-722.
8. L. F. C. Friele, "A Comparative Study of Natural and Xenotest Exposure Conditions for Measuring Fading and Degradation", J. Soc. Dyers & Colourists, 79 (1963), p. 625, Figure 6 example.
9. R. L. Feller, "Problems in the Investigation of Picture Varnishes", The Conservation of Paintings and the Graphic Arts, IIC Lisbon Conference (1972), pp. 201-209.
10. R. L. Feller, "Standards of Exposure to Light", Bulletin of the American Group-IIC, 4, No. 1 (1963), pp. 10-12, ibid., 7, No. 2 (1967), pp. 8-32.
11. R. L. Feller, "Induction Time and the Autoxidation of Organic Compounds", Bulletin of the American Institute for Conservation, 14, No. 2 (1974), pp. 142-151.
12. G. Thomson, "Topics in the Conservation Chemistry of Surfaces", in Application of Science in Examination of Works of Art, Boston, Seminar, Sept. 7-16, 1965, pp. 78-85.

TABLE I

Standards of Photochemical Stability for Materials in Conservation

<u>Class</u>	<u>Classification</u>	<u>Intended Useful Lifetime</u>	<u>Approximate Equivalent Standard of Photochemical Stability</u>
C	Unstable or Fugitive	Less than 20 yrs.	BS1006 Class 3 or Less
B	Intermediate	(20-100 yrs.)	(3 to 6)
A	Excellent	Greater than 100 yrs.	Greater than BS1006 Class 6

TABLE II

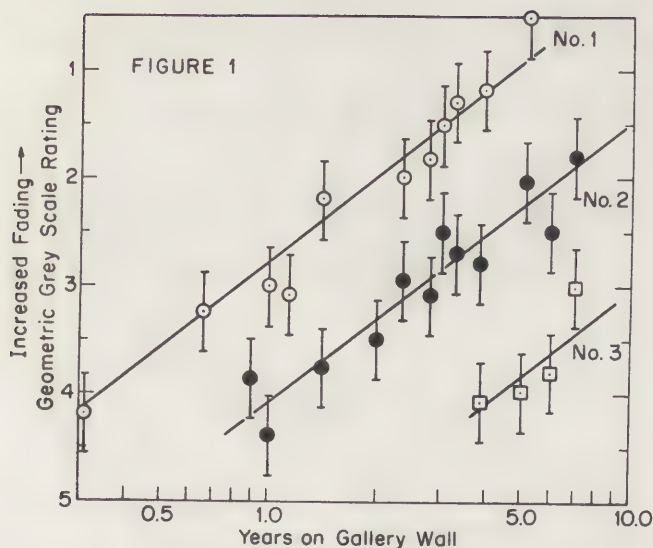
Depth of Fading in Various Oil Paints

<u>Pigment System (Color Plus White)</u>	<u>Exposure</u>	<u>Thickness of Paint Film, Microns</u>	<u>Depth of Fade, Microns</u>
Carmine, Lead White B	64 Hrs., carbon-arc	32-54	10(D)
Carmine, Lead White C	2 Months outdoors*	60	10
Rose Madder, Lead White A	64 Hrs., carbon-arc	64-75	10 - 20
Thio violet, Zinc White B	29 Days outdoors*	20	10(S)
Harrison, Red Deep, Zinc White A	29 Days outdoors*	20	5(S)
Harrison, Red Deep, Zinc White A	2 Months outdoors*	160	20
Sap Green, Zinc White B	29 Days outdoors*	32-43	10 - 20
Prussian Blue, Zinc White B	29 Days outdoors*	15	10
Quercitron Lake, Lead White A	228 Hrs., xenon-arc	43-85	32(D)

(D) = Diffuse area of fade

(S) = Sharp demarcation of fade

\*Outdoor exposure under glass, 45°, facing south, Pittsburgh.



FADING OF BRITISH STANDARD 1006:1971  
BLUE-CLOTH STANDARDS 1, 2 AND 3 ON  
NORTH WALL OF DAY-LIGHTED GALLERY

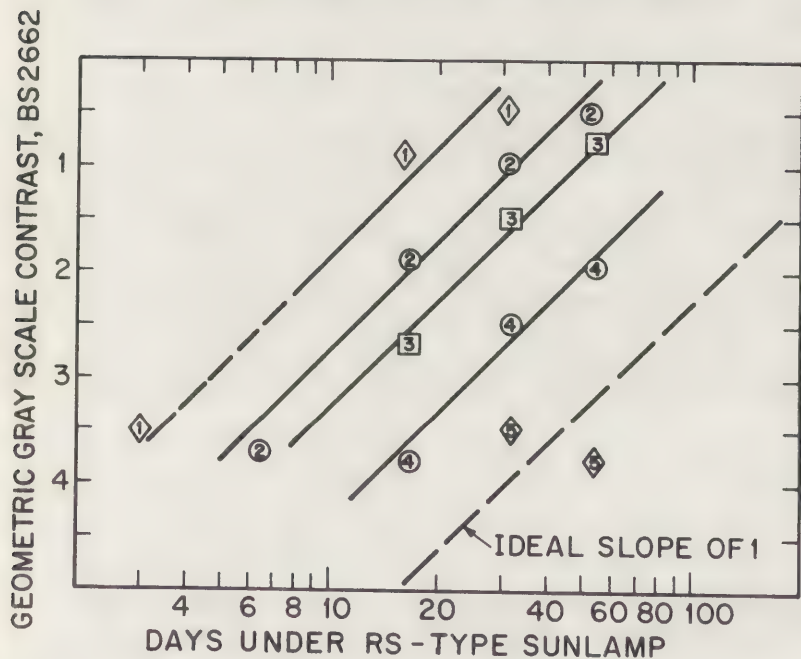


FIG. 4 FADING OF BS1006:1971 BLUE WOOL STANDARDS

GEOMETRIC GRAY SCALE CONTRAST, BS2662

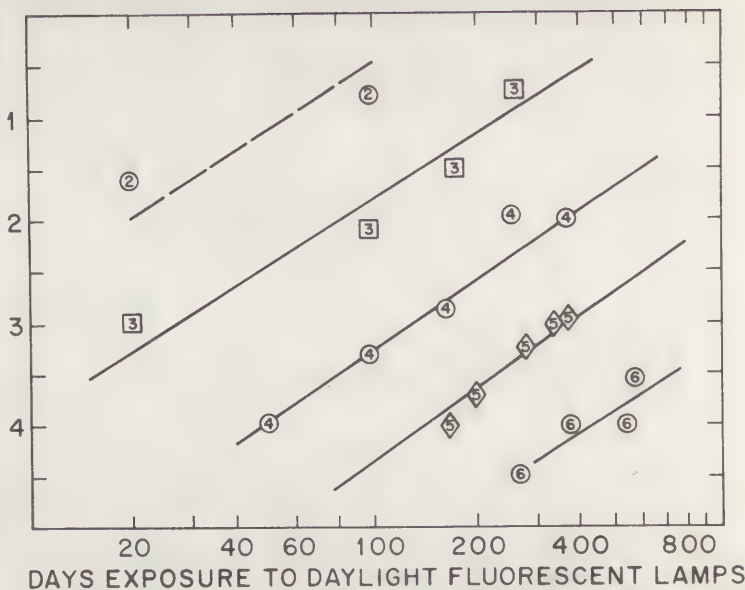


FIG. 2. FADING OF BS1006:1971 BLUE WOOL STANDARDS UNDER FLUORESCENT LAMPS

GEOMETRIC GRAY SCALE CONTRAST, BS2662

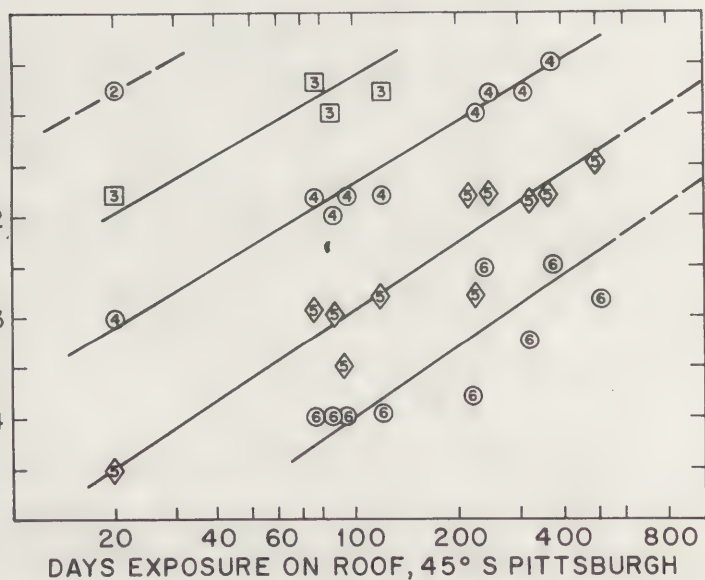


FIG. 3. FADING OF BS1006 1971 BLUE WOOL STANDARDS ON ROOF



INVESTIGATION AND CLASSIFICATION OF WORKS OF PAINTING  
ON COLOUR AND COLOUR RENDERING

E.K. Crollay, R.E. Berim and V.E. Gersonskaja

USSR

At present different types of fluorescent and tungsten lamps more often than others are used for illuminating the pictures.

As a rule museum chooses one type of light sources (for example, mixture of two types of fluorescent lamps or mixture of fluorescent and tungsten fittings), i.e. those illuminants which are characterized constant coloured temperature and constant emission spectrum.

Choice of light source is defined either the quality of colour rendering to be attained or ability of light source to damage exhibits.

When the necessity to illuminate painting which belongs to medium light stable materials first of all a problem of colour rendering given on another sources is discussed. It is generally known that the "ideal" colour rendering is attained by using natural daylight.

Naturally, when a kind of illuminant is discussed (one wants to purchase artificial "daylight" light source) usually one utters an opinion to have artificial daylight light source. And one doesn't take into account the fact that "daylight" intensity and its co-

loured temperature constantly change. These changes depend on season, weather, daytime, etc. This is the main disadvantage of applying the daylight.

It is the changeability of daylight that permits one to obtain the ideal colour rendering for various kinds of pictures.

One doesn't take into account that compared to daylight levels of illumination are some times lower when artificial light source is used. In spite of this daylight fluorescent lamps are widely used.

There is no doubt that compared to traditional tungsten lamps and different types of fluorescent lamps invention of daylight fluorescent lamp giving better colour rendering has marked a new step. But this invention can't solve completely a problem of illuminating the pictures.

The last one contradicted the museum practice in illuminating the pictures. According its experience it is necessary to choose different light sources for various kinds of painting.

On the basis of this experience one may maintain that illuminating even one and the same objects in different conditions (specific conditions of surroundings, the way of exposing, the state of the object) are made in various types of light sources.

For example, let us describe the choice of illuminants for icons. Being inside the temple, in iconostasis, in setting frameworks, covered with yellowen oil surface layer the icons are taken well under "warmer" light sources - tungsten lamps. When the icons are exhibited in museum salles isolately (such as pictures) without setting framework and when cleaned - in a view of colour rendering to apply the tungsten lamps is un-

acceptable such as these lamps are unacceptable for silvery toned portraits of Geinsborough or as cold fluorescent lamps are not suitable for works of Barabison school.

Choise of light source charachterized with constant spectrum depends on various colour of picture; peculiarities of works due to epoch; the country and the place where the works is exhibited; the genre of the picture. These problems are not yet studied. There are no published works where main points to divide all the painting into basic groups according light sources which they need in are stated. The range of coloured temperatures of light sources suitable for illuminating the various pictures is not determined.

To find out some of these questions in 1973-74 years the experimentation has been carried out by VCNILKR and laboratory of Light Technic of Leningrad Department of Institute "Tjadzpromelectroproject".

The main tasks of this experimentation were the following:

- 1) to divide all the painting into special groups, good colour rendering of which depends on various light sources;
- 2) to determine the range of coloured temperature of light sources suitable for illuminating the painting;
- 3) to find out the maximum of coloured temperature for every basic groups of the painting.

Second stage of the investigation to be carried out for 1975-76 is to choose light source the effect of which is less harmful in comparison with the sources giving the optimum colour rendering and not distorting the colour of pictures essentially. The results on determining the optimum of colour rendering are given in this



report.

The first task to be solved is to divide all the painting into groups.

4 exhibitions of Museums of Art (State Hermitage, Pushkin Museum of Fine Arts, State Tretjakov Gallery, State Russian Museum) are observed many times under daylight in various conditions of weather, under artificial light source, under mixture of natural and artificial light sources. After that the colour of picture has been adopted as the basis of dividing the painting into groups. According to colour the painting has been divided into hot, warm, neutral and cold ones.

The correctness of such division is tested in museum conditions. For this purpose transported fittings giving coloured temperature from 2800°K till 6500°K (9 kinds) has been made. The level of illumination in all the cases was the constant one and was 150 lux per surface of picture.

Along with the effect of colour, the influence of epoch, country, genre are being studied as well. For this purpose the works of different genres are introduced into every third group of pictures (3 groups according to colour). These are the following: portrait, landscape, still alive, tematical picture.

To evaluate the influence of geographical position of the country at the choice of optimum of colour rendering. pictures painted by Italian, French, Holland, Russian, German, English artists were compared to one another.

The objects under test were the works dated from XVI-XIX cc., and of the beginning of XX c. as well. There is no doubt that the choice of light sources giving optimum of colour rendering of each work would be



facilitated if we know those conditions under which the artistic work is created (daytime, season, weather dwelling, street, light of illumination, influence of surroundings, taking into account by painter the peculiarities of place where his picture would be placed).

Unfortunately, sum of these conditions is unknown for much of pictures. That is why the experiments when carried out optimum of colour rendering is determined on the basis of majority of opinions of specialists, their knowledge of specific features of object and observations repeated in the conditions of changing the illumination (when level of illumination is constant).

As a result of tests carried out in 4 groups of experts, art critics and restorers of painting the following dependences have been established.

1. The warmer colour of picture is the lower coloured temperature must be; the "colder" the colour is the higher coloured temperature of light source must be.

2. The range of temperatures of light sources suitable for pictures the colour of which varies from "the warmest" to "the coldest" is between  $3000^{\circ}\text{K}$  and  $4800^{\circ}\text{K}$ .

3. Whithin the main coloured groups the temperatures of light sources vary

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| a) for "hot-warm "colour | from $3000^{\circ}\text{K}$ - $3600^{\circ}\text{K}$ |
| b) neutral               | - " - $3600$ - $4200^{\circ}\text{K}$                |
| c) cold                  | $4200$ - $4800^{\circ}\text{K}$ .                    |

4. The correlation of temperature of light source and colour group is observed for the works dated from 16-18 and till - 70 y. of XIX c., particularly in genres of landscape, and still-olive, in historical, miphologic genres as well. Portraits are needed in warmer light sources.

75/19/5-6

5. Choice of light source for the works by painters of the end of XIX - the beginning of XX c. depends upon the colour of picture. Belonging to any genres is a matter of no significance in a majority of cases.

6. Choice of light source depends upon not only coloured temperature of source, but the spectra of rays emitted by light source (this work will be carried out in 1975 year). Compariosn of the works by painters of different epochs and living in countries situated in different geographical.

## STANDARDS OF ARTIFICIAL LIGHT IN MUSEUMS OF THE USSR

E.K. Crollau and G.M. Knoring

USSR

The investigation on determining the standards of illumination for the exhibits which kept in museums of art is carried out for many years in the USSR.

So determine standards on illumination one must take into account: sight-seeing and light stability of the materials under illumination, the last one being of importance on account of necessity to keep museum collections for a long time.

The most significant experiments on determining the light standards were carried on by science workers of State Optic Institute in 1947 and science workers of Institute "Tjadzpromelectroproject" in 1957 according the order of State Hermitage Museum

In the course of both experiments the levels of illumination suitable for exposing the painting are being determined. The investigation of 1947 resulted in establishing the levels of illumination

- 1) for light painting - 40 lux
- 2) for moderate light - 80 lux
- 3) for dark        -"-   -150 lux

On the basis of the tests of 1957 the general level of illumination has been established as equal to 150 lux.

Along with determining the levels of illumination the work on studying the effects of light on the exhibits was being carried out.

These experiments were based first of all on long-time observations of museum personels - keepers of museum collections.

In 1960 - works of this kind were performed in State Russian Museum, in Laboratory on Preservation and Restoration of Documents, Academy of Sciences of the USSR.

As a rule the effect<sup>of</sup> both natural and artificial light on the exhibits is analyzed.

These experiments permitted one to introduce a number of rules of keeping the objects in museums and preventing them from the effect of light, into instructions and institutions.

Instruction "Registration<sup>and</sup> and Keeping works of Art in Museums of Art and Departments of Art in Museums, introduced in Ministry of Culture of the USSR in 1971 contains a number of requirements on protection of the exhibits from the effect of light.

Among them: using the blinds on all the windows, drawing the blinds completely for the period when the visitors are absent; double light-proof blinds applied in the halls where particular sensitive to light materials are kept. Supplementary blinds must be hung up show-cases where light - unstabled materials are kept. The replacement of graphic exhibitions is assumed to be every three months according to this instruction. There was a number of rules dealt with protection of textile artifacts, filming, photography etc.



The work on studying the effect of light on museum materials and on determining the levels of illumination lasted and results of the work are being published in series. Indeed, in 1970-71 particular papers on problems light conditions, effects of light on the exhibits and its protection are published in "Soobtschenija" of All-Union Central Scientific Research Laboratory on Conservation and Restoration of Works of Art.

The monograph entitled "Artificial Light in museums" is published by Scientific Research Institute of Museology in 1969. In 1971 the monograph "Temperature-humidity and light conditions in museums" is published.

Some papers on museum illumination written by specialists of various branches of science, were published in such journals as "Light Technics" and "Architecture".

In 1973 Ministry of Culture of the USSR issued "Recommendations on projecting artificial light in museums" which are the generalization of experience of soviet specialists on light illumination and protection the collections from light. "Recommendations" touches upon the general problems on illumination in museums, with source suitable for museums, light fittings and light devices, on quality of illumination as well. Particularly "Recommendations" dwells on levels of illumination and choice of light source depending on light stability of museum materials.

According the degree of light stability all the materials are divided into groups:

- a) high light stable materials: metals, stone, porcelain, ceramics, glass, enamels, part of minerals;
- b) moderate light stable materials:  
painting, wood, bone;
- c) low light stability: all the exhibits on paper

75/19/6-4

support (water-painting, pastel, gouache, coal, etc., including the documents and photographs) textile, dyed leather, zoological, botanical collections.

The following levels of illumination were adopted depending upon the degree of light stability and the following light sources are recommended to use.

- materials of the first group: daylight or fluorescent lamps; level of illumination from 200 to 1000 lux (depending upon the existence of some details);
- materials of the second group: daylight under control, fluorescent or tungsten lamps; level of illumination - 100-150 lux (for temporary exhibitions for 1 month, up to 300 lux);
- materials of the third group: tungsten lamps; levels of illumination - 50 lux.

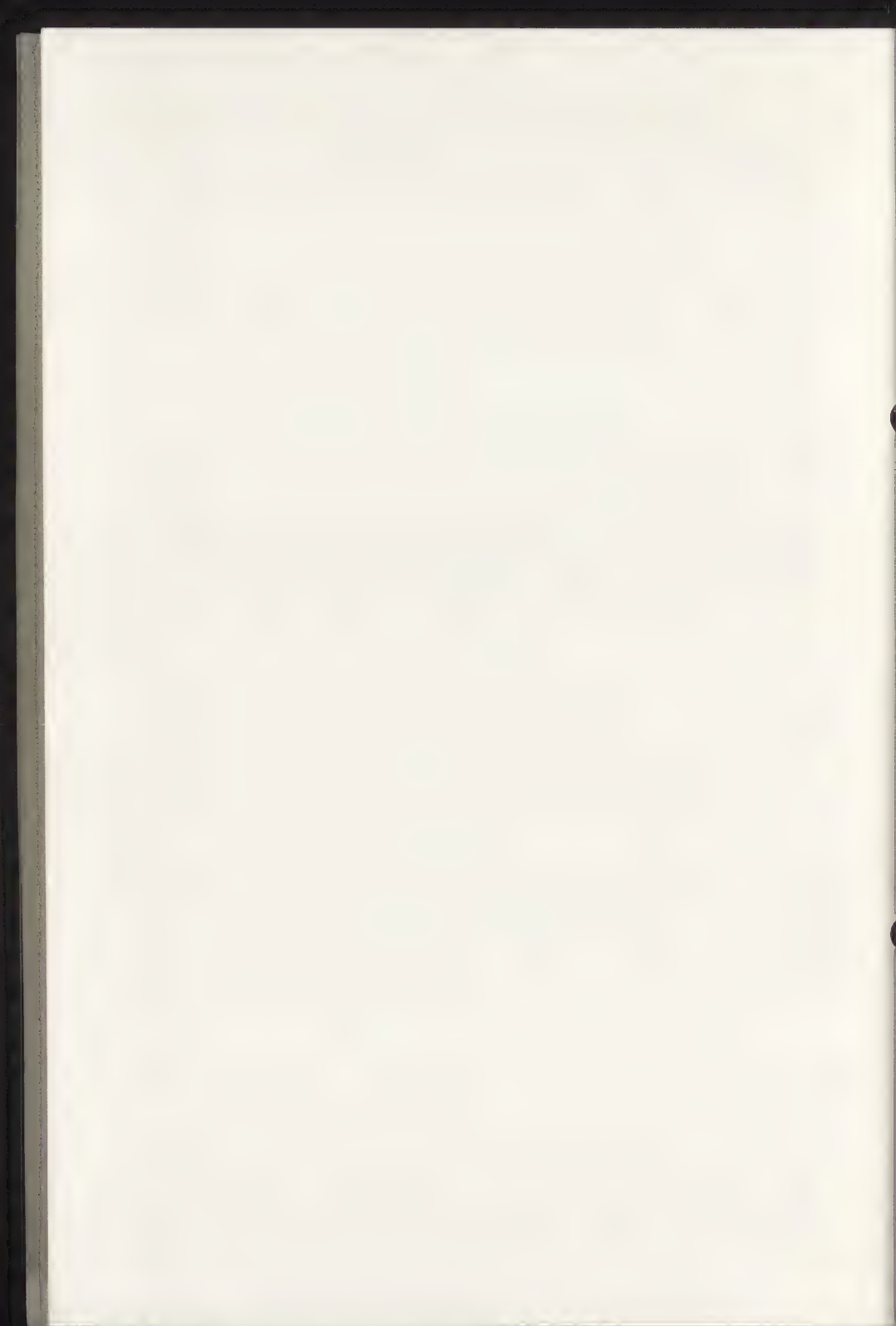
The illumination of reserve store houses is assumed to be equal to 50 lux; the illumination of researching table in restoration laboratories must be up to 2000 lux.

According to given standards on illumination particular exhibitions for materials of low light stable are organized: in State Hermitage (Hall of 12 columns, where permanent exhibitions of graphic works are being arranged), in State Russian Museum (apartments to exhibit ancient russian textile and soviet graphic works), in Zagorsk (the room "Ridznitsa" - the exhibition of ancient russian textile artifacts).

Standards on illumination are kept at the exhibitions of the painting in much of artistic museums at present standards on illumination given in "Recommendations" are taken into account when light systems being projected (arranged) in Gallery of Soviet Union and in State Literature museum and when projects of reconst-

ruction of light system State Hermitage carried on, All-Union Central Scientific Research Laboratory on Concervation and Restoration of Works of Art continues the investigations on more precise definition of light stability of various materials, on studying the destructive abilities of mordern artificial light source; studying ways and materials preventing the exhibits from light, and studying the possibilities of further lowering the levels of illumination as well. The last one is of particular importance to preserve materials of low light stability.

All these works is supposed to be carried on together with heading light-technician organizations and museums of Moscow and Leningrad.





THE 'STUTTGARTER KARTENSPIEL' - PRELIMINARY REPORT ON THE  
TECHNICAL EXAMINATION OF THE PIGMENTS AND PAINT LAYERS  
OF MEDIEVAL PLAYING CARDS

E.L. Richter and H. Härlin

Institut für Technologie der Malerei  
Am Weiszenhof 1  
7000 Stuttgart  
West Germany

The playing cards in the Württembergisches Landesmuseum in Stuttgart date from about 1430 and are probably the oldest German playing cards. The four suites are represented by four different animals: ducks, hawks, stags, and dogs. This is an ancient and unusual system which deviates from the customary German, Spanish, and French system. The set of cards is incomplete, of the original pack of 52 only 49 cards remain. The cards are essentially in good condition and have not been previously restored or overpainted. Traces of wear and tear suggest that the cards have been played with.

The cards are 190 x 120 mm and consist of several laminated layers of glued paper. A study of the water marks revealed that the paper came from the Ravensburg paper mill in South Germany and was made between 1427 and 1431 (1). A priming of calcium carbonate covers the front side, and the reverse side is painted with red lead containing vermilion. The underdrawing is executed in black ink which is clearly visible in the transparent areas of the paint layer and in areas of paint loss. The outlines of the figures and animals are not drawn but are scratched into the chalk ground. The background of the cards is covered with a thin layer of red bole and is completely gilded with twist-gold (laminated gold-silver leaf). Twist-gold which is a cheaper substitute for gold leaf is mentioned in the Liber illuministarius (15th century). It was detected in the Tiefenbronn altarpiece (1432) and also in some medieval polychromed sculptures.

In the paint layer a wide variety of pigments occur. Besides basic lead carbonate (lead white) which is the predominant white pigment chalk was also employed.

Chalk has no marked importance as a white pigment except for grounds. However, it was detected in several illuminated manuscripts between the 10th and 16th centuries (2). Most of the yellow areas are painted with lead-tin yellow. Some of the green garments and meadows are shaded with yellow lake. Two artificial green copper pigments occur. One of these proved to be a basic copper sulfate hydrate,  $\text{CuSO}_4(\text{OH})_6 \times \text{H}_2\text{O}$  (FIG. 1).



FIG. 1 X-ray diffraction powder patterns of basic copper sulfate hydrate (A) and of mosaic gold (B). 114.6 mm diameter Debye-Scherrer camera, copper tube.

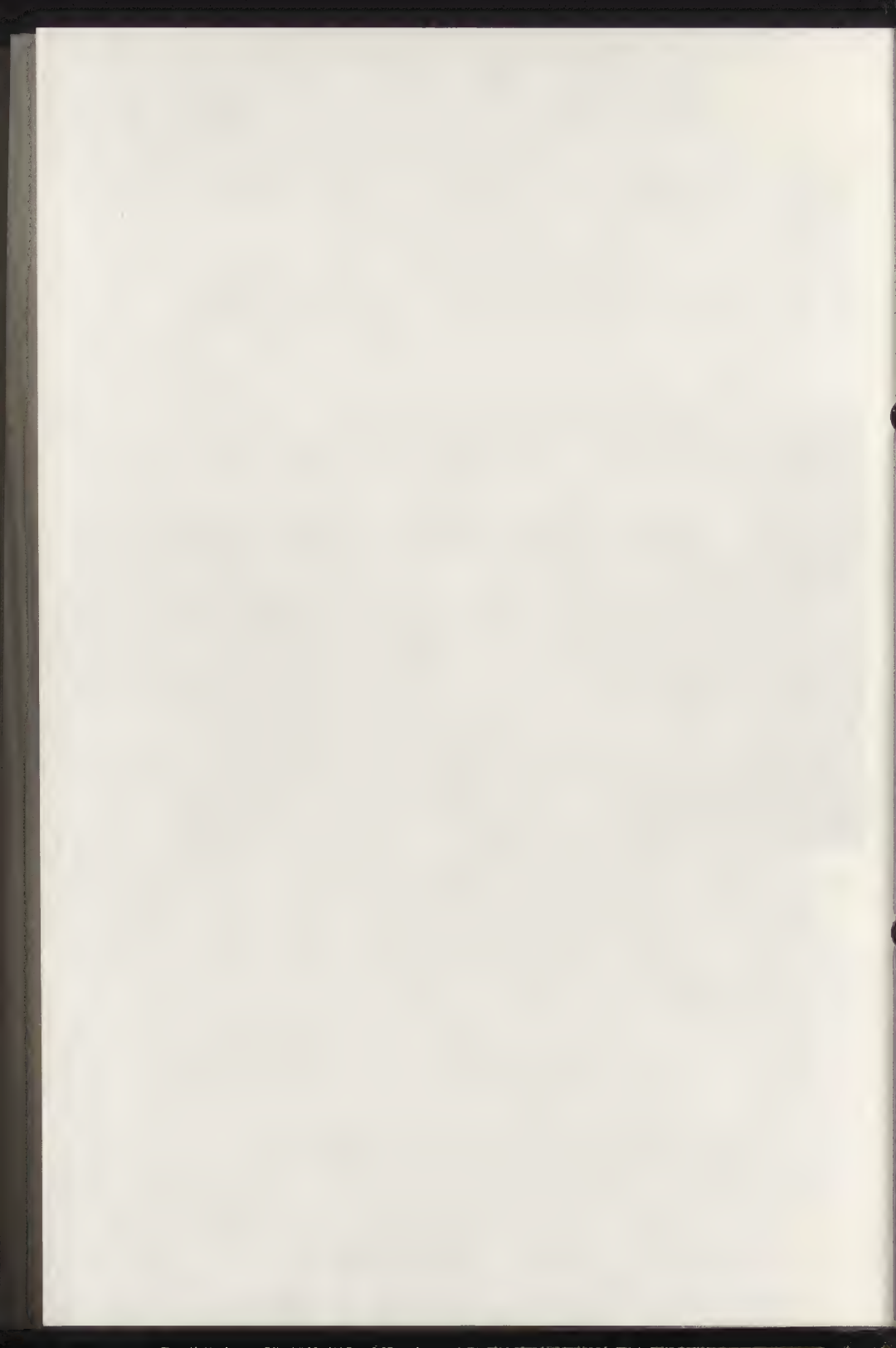
A similar pigment, but of brochantite structure, was detected in a 19th century collection of pigments (3). The other green pigment remained unidentified. The only blue pigment was found to be coarse azurite. The red pigments used on the playing cards are vermilion, madder lake, red lead, and red ochre. Most of the red areas are painted with vermilion which is frequently shaded with madder. A few ornaments are executed in red lead on vermilion. The resulting contrast of the two colours is well known from Romanesque polychromed sculptures. Charcoal black and possibly lamp black were employed. A brown bister like pigment was detected (but could not positively be identified).

A considerable variety of different metal applications results in the splendid appearance of the playing cards. As mentioned above the background of the cards is gilded in poliment twist-gold. Some areas have been worked in unpolished gold leaf (or twist-gold) or silver leaf on a white ground. A few gilded areas are glazed with red lake. Small ornaments were found to be executed in powder gold. A pigment of particular interest is mosaic gold which was found frequently on ornaments and other areas (FIG. 1). Mosaic gold ( $\text{SnS}_2$ ) is a gold substitute which is prepared by annealing a mixture of tin, sulphur, mercury, and sal-ammoniac. Mosaic gold is mentioned in many late medieval treatises (as aurum musicum or purpurinus). It is thus surprising that this pigment has so rarely been identified in paintings or illuminated manuscripts (4).

Summarizing the observations mentioned above the Stuttgart playing cards may be classified as an intermediate work of art between illuminated manuscripts and late medieval easel paintings. Many of the technical details, especially the splendid application of various metals in different techniques, correspond to our observations on the Tiefenbronn altarpiece by Lucas Moser (5) - a work which originated in the same epoch and possibly in the same region.

#### REFERENCES.

- (1) The water marks were identified by G. Piccard from Stuttgart.
- (2) Flieder, Françoise, 'Mise au point des techniques d'identification des pigments et des liants inclus dans le couche picturale des enluminures des manuscrits', Studies in Conservation, 13 (1968), 49-86.
- (3) Richter, Ernst-Ludwig and Härlin, Heide, 'A nineteenth-century collection of pigments and painting materials', Studies in Conservation, 19 (1974), 76-82.
- (4) Ross, Janet L., 'A note on the use of mosaic gold', Studies in Conservation, 18 (1973), 174-176.
- (5) Straub, Rolf E. and co-workers, 'Der Magdalenenaltar des Lucas Moser', Beiträge zur Untersuchung und Konservierung mittelalterlicher Kunstwerke, Deutscher Kunstverlag (1974).





## SOME NOTES ON THE MICROSTRUCTURE OF FAR EASTERN PAINTINGS

John Winter

Freer Gallery of Art  
Washington, D.C. 20560  
U.S.A.

Abstract

Microscopic structure in Far Eastern paintings is largely unstudied. The properties and nature of the support (paper or silk) are important, and should be considered in conjunction with the paint layer. This point is the more significant since layered structures of the type seen in western paintings are largely absent. Some thicknesses of typical support materials are noted, as is the presence of secondary support structures (linings and repairs). Particle dimensions of pigments are briefly summarised. Paint layers are characteristically of an open structure on a microscopic scale, and particle dimensions in paintings are important both aesthetically and with regard to the interaction of paint layer and support. Such interaction involves consideration of the degree of sizing and other properties of the support, as well as pigment characteristics. The mechanical stability of the paint layer (resistance to flaking or detachment) is a complex question, depending on paint layer thickness, particle dimensions, proportion of medium, as well as support properties and mechanical strains that may develop.

Introduction

The study of microscopic structure in western easel paintings is a fairly common practice in museum laboratories dealing with such works. The technique of obtaining cross-sections of paint layers is a well known one, and such sections will frequently reveal an interesting microstructure based on applied layers of ground, paint and varnish. As a result, one can comment on the techniques employed by different artists and schools, sometimes unmask later additions to the work, and provide detailed knowledge for the restorer where needed.

In the case of oriental paintings, and particularly Far Eastern paintings, similar studies are much less advanced. Indeed, they appear to have progressed little beyond the identification of pigments used; even this has only been done at a few places. The concept of the microscopic structure has received little attention,

partly perhaps because the complex layer structure frequently found in western paintings, and accessible to study via the cross-section, is largely absent in Far Eastern works. In this paper, I shall argue that their microstructure -- the relationship on a microscopic scale between support, design and other elements present -- is nevertheless a subject of interest, though techniques for its study are undeveloped. In what follows, I shall confine my remarks to Far Eastern paintings on flexible supports -- generally paper or silk. Such important subjects as wall paintings or those on wood, and paintings from other parts of Asia, will not be considered. The subject at hand is clearly a large one, albeit in a rudimentary state of development; a few rather disjointed remarks are all that is possible in the time.

### Elements of a painting

One is usually concerned with the following elements: the support, a backing (or lining) of the support, any structural repairs that may be present, and the design. The first point to make is that the distinction between support and design is much less clear-cut than in western painting. Aesthetically, the nature of the support makes a contribution to the work as a whole, partly because of the importance of the unpainted space in oriental painting (1), and partly because the texture of the support may influence the appearance of the design areas. More important to us here is the fact that, since no ground layer is to be found between support and design, such factors as the adhesion of the paint to, and its penetration into the support become paramount. The support and paint layer must be considered together.

In addition, the successive layers of paint often found in western easel paintings are not generally a feature of oriental works, where usually a given area receives, at most, one application of paint. Layers are not completely absent, however. Outlines in black (Chinese ink) can appear over the edge of a coloured area previously applied, and lines in gold powder are frequently found painted over another pigment. The latter feature is especially characteristic of Buddhist paintings; technical studies of them are unknown to the author.

There has been little work on the identification of the types of paper or silk used in painting supports, though something is known of the materials available (2,3). The thickness of supports will be of some interest. As measured by us (4), modern Japanese papers varies in thickness from 0.02 mm (for the thinner samples of gampi paper) to around 0.18 mm (for such papers as hosho or gowanishi). Chinese papers vary from about 0.05 to 0.19 mm. Painting silk may fall into a narrower range. A very thin type had a thickness of 0.09 mm; a more typical silk was 0.12 mm and some kinds may be rather thicker than that.

Hanging scrolls (kakemono), handscrolls (makimono) and screen paintings (byōbu) are backed with two or more layers of paper during mounting; smaller works such as sketches or album leaves may not be.

Many oriental paintings have repairs incorporated into this whole support structure. These may take the form of patches inserted into lacunae in the support itself, or of reinforcing strips in the lining structure placed behind splits in order to strengthen them.

### Pigments

The pigments employed in Japanese painting have been summarised by Gettens (2) and by Oguchi (5), and follow for the most part a simple palette of mineral colours. There is less work available on pigments in Chinese paintings, but it is generally supposed that they do not differ greatly from the Japanese. An important consideration for the present is that of particle dimension; with Japanese pigments, especially, this covers a great range.

- (i) Chinese ink. This material is a carefully made mixture of lampblack or soot with glue, and is nearly ubiquitous in Far Eastern paintings (6). The carbon particles are very fine -- mostly in the diameter range 0.05 to 0.25  $\mu\text{m}$ , though much coarser aggregates are sometimes observed in paintings, presumably because of inefficient dispersion.
- (ii) Coarse mineral colours. Malachite and azurite can have particle dimensions of up to a few tenths of a millimetre in the coarser grades. Some lesser used pigments may also be quite coarse.
- (iii) Fine mineral colours. This includes the fine ground grades of malachite and azurite, in addition to, e.g., shell white (gofun), vermilion, red lead. The particles range from less than a micrometre to several tens of micrometres, depending on the pigment and its state of grinding.

We see that the coarsest particles of Japanese pigments are of the order of a thousand times larger than the finest. For Chinese practice there is little evidence, but present impressions are that the coarser grades of pigment are much less used.

### The paint layer

Animal glue, the medium in these kinds of paintings, is usually assumed to be almost universal. It is fairly well known that the proportion of medium in the layer is relatively small. The general concept is not one of pigment particles embedded in a continuous medium, but rather one of a layer of particles bonded together at their points of contact, and having many voids.

Oguchi (5) has examined in detail the question of particle dimensions in the context of a paint structure of this type, mainly from the point of view of the visual effects produced by particle size variation. The open structure of the paint, with many voids, means that scattering and multiple reflections of light are especially marked, and variations of particle size leads to marked differences of visual effect. The exact colour of a pigment like malachite depends on the fineness of the particles (this is well illustrated



by figure 8 of reference 7), and such differences, as well as differences of texture, appear in the paint layer.

Values of the medium/pigment ratio for typical cases seem to be unknown, though this ratio is presumably important to the mechanical stability of the painting. The question is complex, however, since particle shapes and dimension ranges may affect the proportion of medium needed for a given mechanical strength. Even the medium/pigment ratio in a paint before application (supposing it were known for older paintings) may not be a good measure of the ratio in a paint layer. Glue may migrate to or from the sized support during the painting operation, and traditional remounting practices include washing the painting (which may deplete the glue medium) and resizing (which will obviously increase it). The question of mechanical stability in a paint layer will be touched on again below.

### Interaction of paint layer and support

In most Far Eastern paintings before this century, the paper or silk supports appear to have been sized, traditionally with a solution of animal glue and alum. Microscopic examination of silk supports often reveals an obvious "layer" of size permeating the threads, and silk may tend to have been sized more heavily than paper. In any event, the effect will be to reduce considerably the support permeability.

(i) Chinese ink layers. These have very small pigment particles, and the layers applied are usually thin, as a consequence of the great hiding power of the carbon pigment. On an unsized support, much capillary spreading of the ink into the support is seen, but on actual paintings, where supports are sized, such spreading is only minor, if present at all. Some thin, heavily sized paper supports appear almost impervious, and the ink comes close to forming a discrete layer on the surface. More commonly, it will penetrate in and around the surface fibres, and the ink layer is thin enough that the surface texture of the paper is still seen under the microscope, albeit coloured black. On silk, Chinese ink does not hide the weave of the fabric, but simply follows surface contours insofar as they are not obscured by size. Often, one can still discern individual fibres in the threads.

(ii) Coarse particle layers. The microscopic appearance of these layers is of course quite different. The large particles are unable to penetrate into interstices of the support; rather, any surface relief is filled up by the pigment which then forms a layer above having its own texture. Layers of coarse pigments are of necessity somewhat thick; we have not so far carried out thickness determinations of layers in actual paintings. There may be, of course, some admixture of finer pigment particles which may tend to penetrate the support.

(iii) Fine to medium particle layers. A characteristic feature of these is that the thickness applied to the support varies a great deal. Where thin layers are applied (e.g. with vermilion, which has considerable hiding power) the resulting appearance is not greatly different from that of



Chinese ink. All but heavily sized supports are penetrated by pigment, and the texture seen continues to be that of the support. Where the layers are thicker, the support is presumably still penetrated but above is a layer of pigment filling up the surface relief. An example of a pigment often found in thick layers is shell white, widely used in Japanese paintings of the Edo period. Although the particles are fine to medium, it has a rather low refractive index (8), so that the hiding power is not great and thick layers are often needed. Finely ground malachite can sometimes also be seen laid rather thickly.

### Mechanical stability

Under this heading we consider mainly the resistance of the paint layer to flaking or detachment effects. It is not too surprising that the thicker pigment layers in Japanese paintings seem, in general, to be the most vulnerable to flaking. This is often true of coarse pigment layers, and here accidental abrasion may be one important cause of paint detachment. Shell white has a particular tendency to flake; most of the paint layer will detach leaving behind a thin layer of particles that appear to have some penetration into the support. Since this pigment has small to medium particles, the reasons for its special vulnerability are not fully clear. Possibly the low refractive index leads to its being applied with a minimum of glue medium, in order to maximise the hiding power.

An obvious cause of detachment is mechanical stress set up in the paint layer as a result of dimensional changes of the painted surface. A thin layer of fine particles would be expected to withstand such stress better than thicker layers, if only because of reinforcement from the surface fibres of the support. A thick layer of particles is largely dependent on the strength of the glue medium at the contact points. Mechanical stress may have more than one origin in a flexible support.

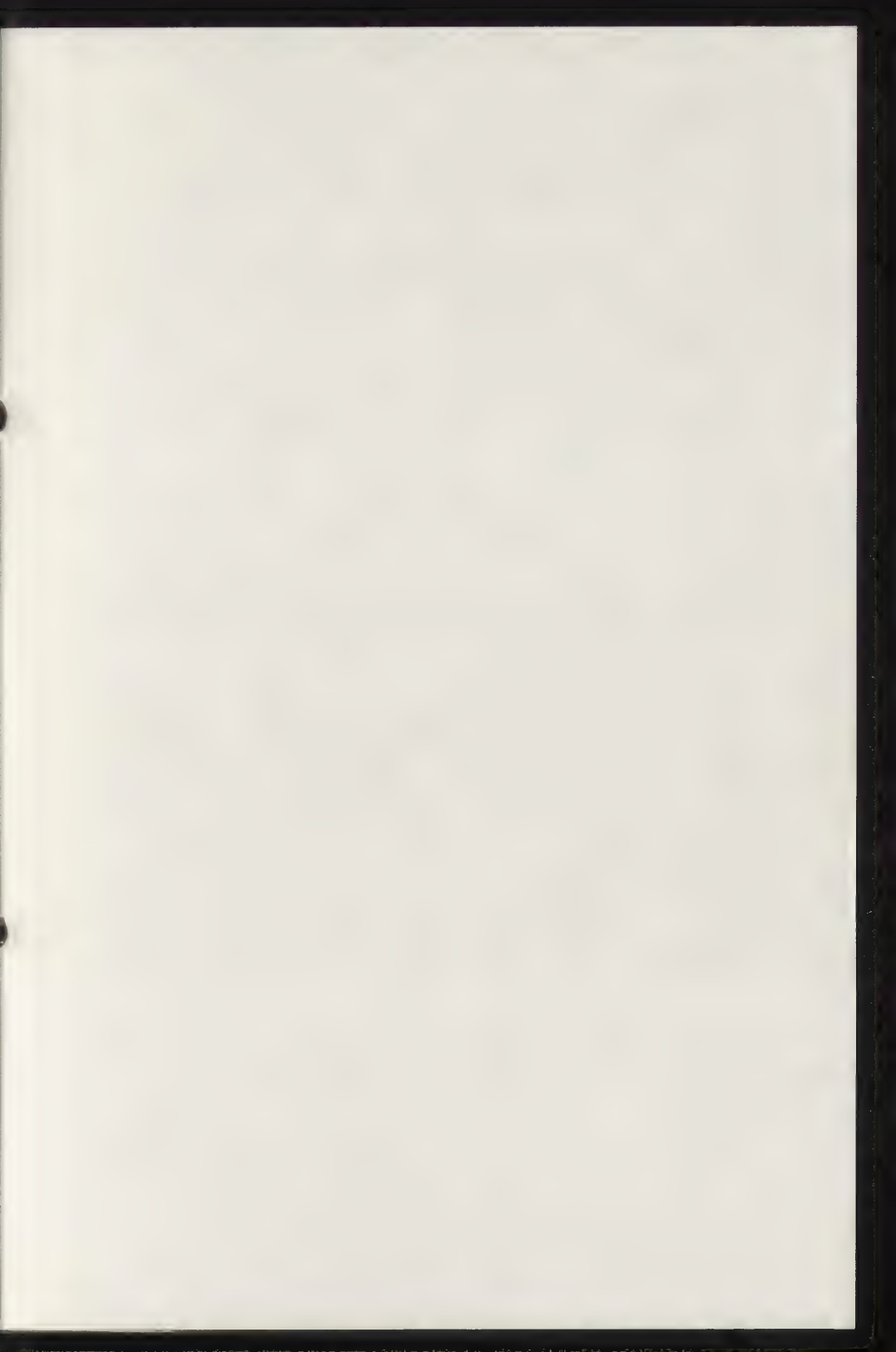
Many Far Eastern paintings are mounted as scrolls; traditionally these are kept rolled in storage, and are unrolled for viewing purposes. The repeated rolling and unrolling is thought by many to contribute to deterioration of the painting. Certainly, it can lead to cracking of the support in cases where embrittlement from chemical deterioration has set in: cracks usually have a preferred orientation parallel to the axis of rolling. In addition, one should consider stresses set up when the pigment layer is put into compression as a result of rolling. For the purpose of a rough calculation, let us assume a support backed by two layers of paper, with a typical thickness of 0.3 mm (see note above on support thicknesses). Assuming this to be homogeneous (so that the neutral plane, on rolling, is the centre of the complete support) and the roller to be 30 mm in diameter, the inside surface of the support would be compressed by 1%. This figure would, of course, be greater for a painting on a thicker support, but it seems unlikely that compression of the design element from rolling a properly mounted painting would exceed 2 or 3% at the most. This is probably less

than support strain accompanying changes in relative humidity. Nevertheless, the fact that some supports and paint layers show cracking parallel to the rolling axis suggests that such stresses may have some effect.

Relative humidity changes may well turn out to be an important cause of flaking. The whole problem of the mechanism of deterioration in oriental paintings on silk and paper is one that seems to have attracted little or no systematic study, despite the increasingly recognized importance of these works.

#### Notes and references

- (1) "When asked what part of a painting is most difficult of execution, a Japanese painter replied: 'The space which is to be left unpainted.'" Quoted from Kojiro Tomita, "Art, Far Eastern methods." Encyclopaedia Britannica, 14th edition, 1932.
- (2) R. J. Gettens, "Japanese paintings: technical studies and conservation at the Freer Gallery of Art." In: Conservation of Paintings and the Graphic Arts. Lisbon Congress, IIC, 1972. Pp. 501-515.
- (3) T. H. Tsien, "Raw materials for old papermaking in China." J. Amer. Oriental Soc., Vol. 93(4), 510-519 (1973).
- (4) Assistance of Mrs. Martha M. Smith is acknowledged.
- (5) Hachirō Oguchi, "Scientific investigation on color materials in Japanese painting." Bulletin of Faculty of Fine Arts (Tokyo University of Arts), No. 5, 27-82 (1969). In Japanese.
- (6) J. Winter, "Preliminary investigations on Chinese ink in Far Eastern paintings." In: Beck(ed.), Archaeological Chemistry. Advances in Chemistry Series 138, American Chemical Society, 1974. Pp. 207-225.
- (7) R. J. Gettens, E. W. FitzHugh, "Malachite and green verditer." Stud. Cons., Vol. 19(1), 2-23 (1974).
- (8) R. J. Gettens, E. W. FitzHugh, R. L. Feller, "Calcium carbonate whites." Stud. Cons., Vol. 19 (3), 157-184 (1974).







## TOWARDS IDENTIFICATION OF BROWN DISCOLOURATION ON GREEN PAINT

C.M. Groen

Central Research Laboratory for Objects of Art and  
Science

Gabriël Metsustraat 16

Amsterdam

The Netherlands

### INTRODUCTION

Green areas in paintings often have a brown appearance. This effect varies from what seems a thin brown veil in which no green pigment seems to be present (for instance on the edges of foliage), to a thick brown mass covering the green beneath. Examinations done on paint-samples taken from such areas, show that the reason for this browning is hardly ever due to copper resinate turned brown with time. The difference from copper resinate is also noticed in the restoration of paintings in as much as the brown at issue behaves in cleaning rather more like an oilpaint than a copper resinate would. The latter is a resinous compound and therefore soluble like a varnish (1 and 2). Also, copper resinates found in Flemish paintings are often very well preserved as greens (3). Thus tests performed by Dr. H. Kühn, show, that copper resinates discolour less than for instance verdigris in oil (4). In the latter darkening may be due to both browning of the oil and of the pigment which, not covered by a varnish, could form black copperoxide. Copper resinate does not need oil as an additional binding medium, hence it is stable.

Since a green glaze was often absent in the paint-samples examined, the question arose whether originally it had been present at all. If it had not, then the brown discolouration should have had some other cause. Due to the thinness of the brown layer and the irregularity of the opaque paintlayer underneath in samples studied by us, an I.R.-spectrum was sometimes difficult to obtain. Also the analysis of the binding-medium and a test for copper would not always give enough evidence. Copper could have penetrated into the transparent layer from the copper-containing one below. In order to determine the exact location of copper in thin paintlayers we did some experiments with the Scanning Electron Microscope with X-ray Microanalyser Accessory.

MICROSCOPICAL EXAMINATION

1. Green glaze, brown at the uppermost part.
2. Transparent brown layer, no U.V.-fluorescence, contains probably much oil.
3. A thin layer with a few green pigment particles in brown binding medium on top of an opaque paintlayer.
4. Coarse pigment particles are present in the undermost part of the paintlayer, while the uppermost part consists of a transparent brown.
5. a. Yellowed varnish, showing U.V.-fluorescence.  
b. Yellowed varnish, containing much oil, showing no U.V.-fluorescence.
6. Admixture of brown ochre.

POSSIBLE INTERPRETATION

1. a. Copper resinate formed by dissolution of copperacetate or other coppersalt in a resinous solution.  
b. A coppersalt which reacted in the course of time with the medium.
2. a. The same interpretation as under 1b.  
b. Oil, applied by copyists, to get a better image of the picture they wanted to copy.
3. The transparent layer contains much oil and only a little pigment. The oil medium has turned brown.
4. In reference to smalt it has been observed that the pigment particles must be employed in coarse grains in order to preserve the colour. A side-effect is however, that such particles have a tendency to sink down in their binding medium (oil) and that the oil remaining on top will hence darken more visibly (5).
5. Local varnish, either used as a protection, or for revivifying the colours. Application of a protective varnish over verdigris is mentioned by T. de Mayerne (6).
6. As H. Ruhemann (7) says in "The cleaning of paintings": to paint 'autumn'. This has been confirmed in our laboratory (e.g. Jan van Scorel, Hendrick ter Brugghen). However, the brownish green turned out to be a mixture of azurite and ochre in yellowed oil.

In this list the occurrence of a dark varnish, purposely applied by the artist, has been omitted because the subject has been fully dealt with by Miss Joyce Plesters and others (8).

In the cross-sections the numbers 3 and 6 can be clearly distinguished and they offer no problem. All the others show either a brownish upperpart of the paintlayer, or a separate transparent brown layer. Distinction can be made by determining whether this layer contains oil or resin and by the presence of copper. Except for copper resinate, oil or resin will give some difficulty, because an oil-medium can contain resin whereas varnish can contain oil. However, microscopically most varnishes clearly show U.V.-fluorescence.

An aspect not mentioned is the possibility that a brown layer may be a later addition. In our laboratory a transparent brown layer which did not show U.V.-fluorescence was found on top of an 18th-century overpainting on verdigris (Pacher-Altar, Skt. Wolfgang, Austria).

#### METHODS USED

If the transparent brown is thick enough to separate it from the paintlayer beneath, I.R.-spectrometry, thin-layer chromatography or gas-chromatography may be applied.

A test for copper is performed by adding a 5% solution of potassiumferrocyanide to a fraction of the sample. Next to this drop a drop of 3N HCl is placed. As soon as the HCl comes into contact with the sample, a gelatinous envelope of copperferrocyanide is formed if copper is present (9).

Samples used for studying the layer-structure are embedded in polyester resin (10), which hardens into cubes. These are cut and ground on a Knuth Rotor using silicon carbide paper and water as a lubricant. Finally they are polished, using alumina paste. Because of the darkbrown appearance of the particular samples discussed here the paintlayers could hardly be distinguished and therefore thin-sections had to be made. The cubes were glued onto a piece of perspex and ground and polished as before. The same thin-sections were used to detect the exact location of copper by means of SEM with X-ray Microanalyser Accessory.

The apparatus used was a Cambridge Stereoscan MK2A, with wavelength dispersive system. A method which would obtain similar results is the Electron Microprobe, described by Mrs. G. Elzinga-Haar (11).

The samples were coated with a layer of approx. 300 Å carbon. Additional 200 Å of gold was provided as a conductive layer. The acceleration voltage of the electron beam was 20 kV. The carbon and goldfilm could afterwards be removed by slight polishing.

The take-off angle of the X-ray beam was 45°, this being a fixed setting in this particular instrument. The diameter of the beam being 0,5 µ, the sample was always placed in the longitudinal axis towards the X-ray beam in order to obtain greater accuracy in the



study of very thin layers. However, due to the fact that the penetration depth is ca  $2\ \mu$  the information obtained from the edge of a paintlayer is inevitably inaccurate.

Because many factors were involved (background, irregular surface, lack of homogeneity of the paintlayers) no quantitative analysis was made. Results obtained from one sample can thus not be compared with the others. Magnifications used, depending on the sample and on the thicknesses of its layers, ranged from 550 to 1760 x. Polaroid-photographs were made, showing the backscattered electron picture, the X-ray emission picture for copper and a line scan for copper. The X-ray emission picture shows the distribution of copper with bright dots. The exact location of the line scan, as observed on the photographs, is at the straight line.

## RESULTS

Three selected cross-sections will be given as an example of the applicability of the above-described technique. All three were prepared from paint samples taken from Lucas van Leyden's "Last Judgment" dated 1526, (Lakenhal, Leiden). Figs. 1 and 2, prepared from sample 672/119 taken from a green dress, show relatively much copper in the brown layer which is about  $5\ \mu$  thick. (See layer number 2 in both Figs. 1 and 2.)

Layer number 3 is a green glaze; no pigment particles were seen microscopically. Another sample 672/29) taken from the same green dress with an identical layer-structure was analysed by X-ray diffraction. A mixture of basic copper sulfate ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), lead-tin yellow, leadwhite and azurite was found. Microscopically the green glaze reacted as a copper resinate, being partly soluble and turning yellow with 3N HCl, turning brown with 10% NaOH and slowly turning brown with concentrated  $\text{HNO}_3$ . The presence of copper resinate (in this case not derived from copperacetate or Verdigris but from basic copper sulfate) may be confirmed by the electron picture which shows a large amount of copper in the brown upperpart of the glaze.

In sample 672/117 taken from a tree, directly under the transparent brown, an opaque paintlayer was found (Fig. 3, layer number 3). Microscopically it shows a mixture of a green copper pigment, lead-tin yellow and leadwhite. In comparison with the opaque paintlayer and with the background, the brown layers (nr. 1, thickness ca  $1\ \mu$  and 2, thickness ca  $6\ \mu$ ) show relatively little copper. Microscopical observation suggests the presence of much oil. The opaque paintlayers of sample number 672/14, prepared from a sample taken from a tree (Fig. 4, layer numbers 4 and 5), contain a mixture of basic copper sulfate, azurite, lead-tin yellow and leadwhite (X-ray diffraction). The brown layer on top (layer number 3, thickness ca  $7\ \mu$ ) shows no U.V.-fluorescence microscopically and is probably a mixture of oil and resin. The X-ray emission picture shows a relatively large amount of copper in contrast to the uppermost brown layer and the varnish (Layer number 2 and 1).



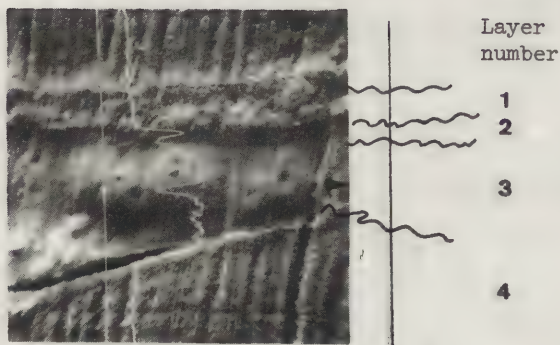


Fig. 1: sample 672/119 taken from a green dress. The uppermost part of the green glaze is brown. Backscattered electron picture with line scan for copper. Magnification 550 x.  
1. Overpainting; 2. transparent darkbrown; 3. green glaze; 4. leadwhite, some black.

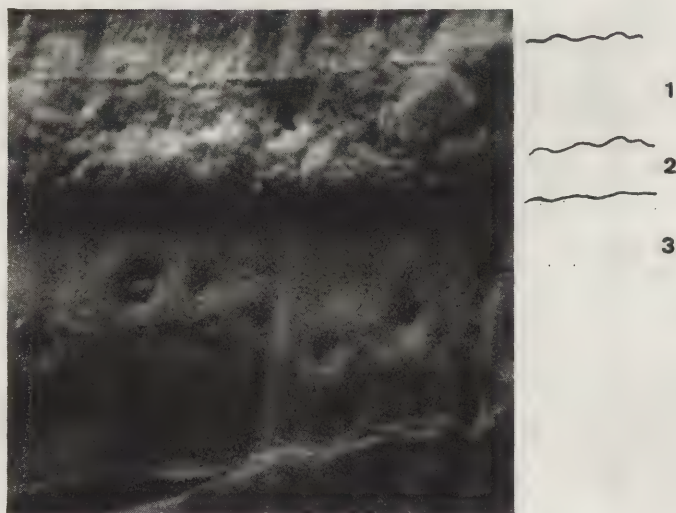


Fig. 2: the sample as shown in Fig. 1. X-ray emission picture. The distribution of copper is shown by the bright dots. Magnification 1760 x.

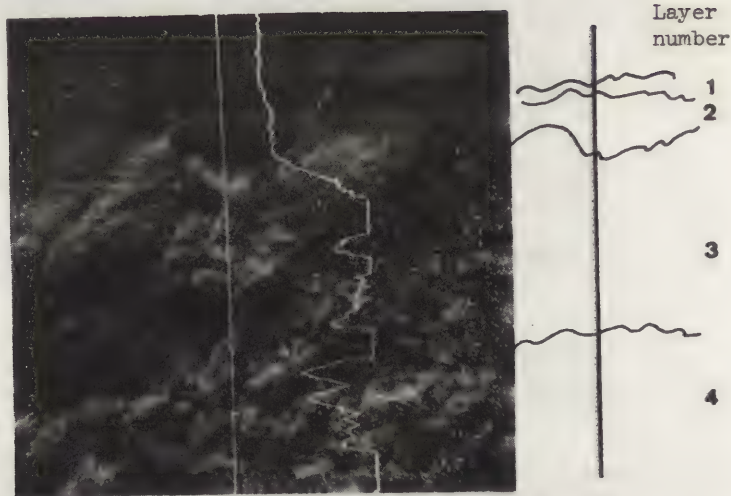


Fig. 3: sample 672/117, green from a tree. Backscattered electron picture with line scan and X-ray emission picture for copper. Magnification 1760 x. 1. darkbrown layer, contains most probably oil; 2. brownish oil-layer; 3. mixture of green copper pigment, lead-tin yellow and leadwhite (micr.); 4. blue-green copper pigment (micr.).

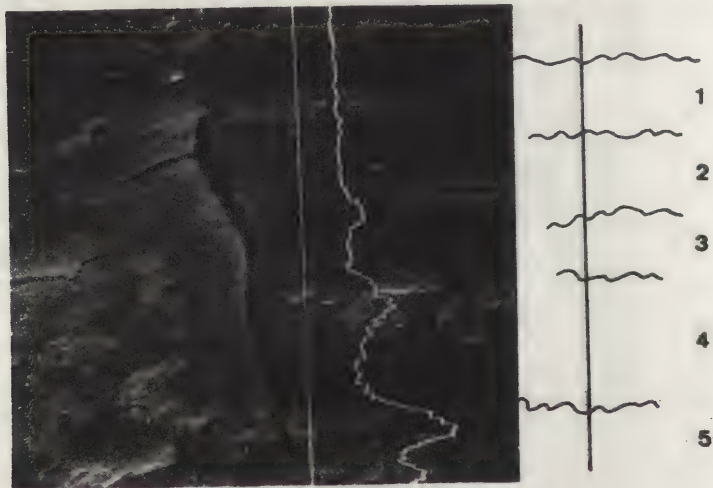


Fig. 4: sample 672/14, green from a tree. Backscattered electron picture with line scan and X-ray emission picture for copper. Magnification 1760 x. 1. varnish; 2. darkbrown layer containing probably oil and resin; 3. brownish layer, probably oil and resin; 4. basic coppersulfate, azurite, lead-tin yellow, leadwhite; 5. the same mixture as in 4., with the exception that it contains more azurite (analysed with X-ray diffraction).

## DISCUSSION

The evidence gathered so far is insufficient and the cause of the brown discolouration could not yet be determined. An attempt has been made to get an indication of the applicability of X-ray microanalysis in solving the problem.

Since the diameter of the electron beam is only  $0,5\ \mu$  and the thicknesses of the layers to be measured are mostly 5 to  $15\ \mu$ , it is possible to detect copper in these layers. But the mere detection of copper is not sufficient. The question is whether the concentration throughout the layers is the same, or only the result of absorption from the one below. It should also be considered possible that due to polishing of the samples copper-containing particles have become dislodged from their original locations. The information gathered from the edge of the paintlayers is inevitably inaccurate because the electron beam penetrates into the paintlayers approximately  $2\ \mu$ . Thus also a paintlayer adjoining the layer which is actually studied may be analysed which then leads to mixed results. A setting of  $45^\circ$  was fixed in this apparatus, whereas a larger take-off angle of the electron beam would give a more accurate result. The line scan gives information about a very narrow line across the sample. The X-ray emission picture which shows the exact location of copper in bright dots and gives an overall-view, is more reliable.

Only a few analyses could be carried out due to the fact that the equipment needed, a Cambridge Stereoscan MK2A with wave-length dispersive system, is not part of our laboratory set-up and the expensive work has had to be put out to contract. It remains to be determined yet whether the method described above is sufficiently useful for the identification of various kinds of brown discolouration in paintings. The intention of this interim-report is to provoke comment from those engaged in finding a solution to the same problem.

## ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to Mr. G.O. Heukels of the firm F.D.O. in Amsterdam for operating the Cambridge Stereoscan and for his cooperation in discussing its applicability to this particular study.

## REFERENCES

1. Kühn, Dr. H., "Grünspan und seine Verwendung in der Malerei", Farbe und Lack, 70, 1964, p. 703-711.
2. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, 1968, p. 191.
3. Coremans, P., "Les Primitifs Flamands, L'Agneau Mystique au Laboratoire", De Sikkel, Anvers, 1953, p. 72,73.
4. Kühn, Dr. H., "Verdigris and Copper resinate", Studies in Conservation, 15, 1970, p. 12-36.



5. Van de Graaf, J.A., "Het de Mayerne Manuscript als bron voor de schildertechniek van de Barok", Verwey-Mijndrecht, 1958, p. 42.
6. Theodore Turquet de Mayerne, "Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium", 1620, no. 85, Audin Imprimeurs, Lyon, p. 102.
7. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, p. 238.
8. The Burlington Magazine, Nov. 1962, p. 452-486.
9. Gettens, Rutherford, J. and West FitzHugh, Elisabeth, "Azurite and Blue Verditer", Studies in Conservation, 1966, Vol. II, p. 55.
10. Poly-Pol PS 230, with 0,6 to 1% Mek.p-katalyst. Obtained from Poly-Service, Amsterdam.
11. Elzinga-ter Haar, G., "On the use of the Electron Microprobe in analysis of cross-sections of paint-samples", Studies in Conservation, 16, 1971, p. 41-55. For descriptions of Various methods see: Anderson, C.A., "Microprobe Analysis", John Wiley and Sons, New York, 1973.

---

#### A B S T R A C T

In studying cross-sections of green paintlayers we sometimes observe that the green is either covered with or embedded in a brown coloured substance. In an attempt to determine whether this is to be attributed to discolouration of the green paint we have tried to detect the eventual presence and the exact location in this brown substance of copper. We used the Scanning Electron Microscope with X-ray Microanalyser Accessory. Some results of preliminary tests are given in order to indicate the possibilities and the limitations of this method for this purpose.



## DISCUSSION

The evidence gathered so far is insufficient and the cause of the brown discolouration could not yet be determined. An attempt has been made to get an indication of the applicability of X-ray microanalysis in solving the problem.

Since the diameter of the electron beam is only 0,5  $\mu$  and the thicknesses of the layers to be measured are mostly 5 to 15  $\mu$ , it is possible to detect copper in these layers. But the mere detection of copper is not sufficient. The question is whether the concentration throughout the layers is the same, or only the result of absorption from the one below. It should also be considered possible that due to polishing of the samples copper-containing particles have become dislodged from their original locations. The information gathered from the edge of the paintlayers is inevitably inaccurate because the electron beam penetrates into the paintlayers approximately 2  $\mu$ . Thus also a paintlayer adjoining the layer which is actually studied may be analysed which then leads to mixed results. A setting of  $45^\circ$  was fixed in this apparatus, whereas a larger take-off angle of the electron beam would give a more accurate result. The line scan gives information about a very narrow line across the sample. The X-ray emission picture which shows the exact location of copper in bright dots and gives an overall-view, is more reliable.

Only a few analyses could be carried out due to the fact that the equipment needed, a Cambridge Stereoscan MK2A with wave-length dispersive system, is not part of our laboratory set-up and the expensive work has had to be put out to contract. It remains to be determined yet whether the method described above is sufficiently useful for the identification of various kinds of brown discolouration in paintings. The intention of this interim-report is to provoke comment from those engaged in finding a solution to the same problem.

## ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to Mr. G.O. Heukels of the firm F.D.O. in Amsterdam for operating the Cambridge Stereoscan and for his co-operation in discussing its applicability to this particular study.

## REFERENCES

1. Kühn, Dr. H., "Grünspan und seine Verwendung in der Malerei", Farbe und Lack, 70, 1964, p. 703-711.
2. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, 1968, p. 191.
3. Coremans, P., "Les Primitifs Flamands, L'Agneau Mystique au Laboratoire", De Sikkel, Anvers, 1953, p. 72,73.
4. Kühn, Dr. H., "Verdigris and Copper resinate", Studies in Conservation, 15, 1970, p. 12-36.

5. Van de Graaf, J.A., "Het de Mayerne Manuscript als bron voor de schildertechniek van de Barok", Verwey-Mijdsrecht, 1958, p. 42.
6. Theodore Turquet de Mayerne, "Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium", 1620, no. 85, Audin Imprimeurs, Lyon, p. 102.
7. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, p. 238.
8. The Burlington Magazine, Nov. 1962, p. 452-486.
9. Gettens, Rutherford, J. and West FitzHugh, Elisabeth, "Azurite and Blue Verditer", Studies in Conservation, 1966, Vol. II, p. 55.
10. Poly-Pol PS 230, with 0,6 to 1% Mek.p-katalyst. Obtained from Poly-Service, Amsterdam.
11. Elzinga-ter Haar, G., "On the use of the Electron Microprobe in analysis of cross-sections of paint-samples", Studies in Conservation, 16, 1971, p. 41-55. For descriptions of Various methods see: Anderson, C.A., "Microprobe Analysis", John Wiley and Sons, New York, 1973.

---

## A B S T R A C T

In studying cross-sections of green paintlayers we sometimes observe that the green is either covered with or embedded in a brown coloured substance. In an attempt to determine whether this is to be attributed to discolouration of the green paint we have tried to detect the eventual presence and the exact location in this brown substance of copper. We used the Scanning Electron Microscope with X-ray Microanalyser Accessory. Some results of preliminary tests are given in order to indicate the possibilities and the limitations of this method for this purpose.

## DISCUSSION

The evidence gathered so far is insufficient and the cause of the brown discolouration could not yet be determined. An attempt has been made to get an indication of the applicability of X-ray microanalysis in solving the problem.

Since the diameter of the electron beam is only  $0,5\ \mu$  and the thicknesses of the layers to be measured are mostly 5 to  $15\ \mu$ , it is possible to detect copper in these layers. But the mere detection of copper is not sufficient. The question is whether the concentration throughout the layers is the same, or only the result of absorption from the one below. It should also be considered possible that due to polishing of the samples copper-containing particles have become dislodged from their original locations. The information gathered from the edge of the paintlayers is inevitably inaccurate because the electron beam penetrates into the paintlayers approximately  $2\ \mu$ . Thus also a paintlayer adjoining the layer which is actually studied may be analysed which then leads to mixed results. A setting of  $45^\circ$  was fixed in this apparatus, whereas a larger take-off angle of the electron beam would give a more accurate result. The line scan gives information about a very narrow line across the sample. The X-ray emission picture which shows the exact location of copper in bright dots and gives an overall-view, is more reliable.

Only a few analyses could be carried out due to the fact that the equipment needed, a Cambridge Stereoscan MK2A with wave-length dispersive system, is not part of our laboratory set-up and the expensive work has had to be put out to contract. It remains to be determined yet whether the method described above is sufficiently useful for the identification of various kinds of brown discolouration in paintings. The intention of this interim-report is to provoke comment from those engaged in finding a solution to the same problem.

## ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to Mr. G.O. Heukels of the firm F.D.O. in Amsterdam for operating the Cambridge Stereoscan and for his cooperation in discussing its applicability to this particular study.

## REFERENCES

1. Kühn, Dr. H., "Grünspan und seine Verwendung in der Malerei", Farbe und Lack, 70, 1964, p. 703-711.
2. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, 1968, p. 191.
3. Coremans, P., "Les Primitifs Flamands, L'Agneau Mystique au Laboratoire", De Sikkel, Anvers, 1953, p. 72,73.
4. Kühn, Dr. H., "Verdigris and Copper resinate", Studies in Conservation, 15, 1970, p. 12-36.



5. Van de Graaf, J.A., "Het de Mayerne Manuscript als bron voor de schildertechniek van de Barok", Verwey-Mijdsrecht, 1958, p. 42.
6. Theodore Turquet de Mayerne, "Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium", 1620, no. 85, Audin Imprimeurs, Lyon, p. 102.
7. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, p. 238.
8. The Burlington Magazine, Nov. 1962, p. 452-486.
9. Gettens, Rutherford, J. and West FitzHugh, Elisabeth, "Azurite and Blue Verditer", Studies in Conservation, 1966, Vol. II, p. 55.
10. Poly-Pol PS 230, with 0,6 to 1% Mek.p-katalyst. Obtained from Poly-Service, Amsterdam.
11. Elzinga-ter Haar, G., "On the use of the Electron Microprobe in analysis of cross-sections of paint-samples", Studies in Conservation, 16, 1971, p. 41-55. For descriptions of Various methods see: Anderson, C.A., "Microprobe Analysis", John Wiley and Sons, New York, 1973.

---

## A B S T R A C T

In studying cross-sections of green paintlayers we sometimes observe that the green is either covered with or embedded in a brown coloured substance. In an attempt to determine whether this is to be attributed to discolouration of the green paint we have tried to detect the eventual presence and the exact location in this brown substance of copper. We used the Scanning Electron Microscope with X-ray Microanalyser Accessory. Some results of preliminary tests are given in order to indicate the possibilities and the limitations of this method for this purpose.



## DISCUSSION

The evidence gathered so far is insufficient and the cause of the brown discolouration could not yet be determined. An attempt has been made to get an indication of the applicability of X-ray microanalysis in solving the problem.

Since the diameter of the electron beam is only  $0,5\ \mu$  and the thicknesses of the layers to be measured are mostly 5 to  $15\ \mu$ , it is possible to detect copper in these layers. But the mere detection of copper is not sufficient. The question is whether the concentration throughout the layers is the same, or only the result of absorption from the one below. It should also be considered possible that due to polishing of the samples copper-containing particles have become dislodged from their original locations. The information gathered from the edge of the paintlayers is inevitably inaccurate because the electron beam penetrates into the paintlayers approximately  $2\ \mu$ . Thus also a paintlayer adjoining the layer which is actually studied may be analysed which then leads to mixed results. A setting of  $45^\circ$  was fixed in this apparatus, whereas a larger take-off angle of the electron beam would give a more accurate result. The line scan gives information about a very narrow line across the sample. The X-ray emission picture which shows the exact location of copper in bright dots and gives an overall-view, is more reliable.

Only a few analyses could be carried out due to the fact that the equipment needed, a Cambridge Stereoscan MK2A with wave-length dispersive system, is not part of our laboratory set-up and the expensive work has had to be put out to contract. It remains to be determined yet whether the method described above is sufficiently useful for the identification of various kinds of brown discolouration in paintings. The intention of this interim-report is to provoke comment from those engaged in finding a solution to the same problem.

## ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to Mr. G.O. Heukels of the firm F.D.O. in Amsterdam for operating the Cambridge Stereoscan and for his cooperation in discussing its applicability to this particular study.

## REFERENCES

1. Kühn, Dr. H., "Grünspan und seine Verwendung in der Malerei", Farbe und Lack, 70, 1964, p. 703-711.
2. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, 1968, p. 191.
3. Coremans, P., "Les Primitifs Flamands, L'Agneau Mystique au Laboratoire", De Sikkel, Anvers, 1953, p. 72,73.
4. Kühn, Dr. H., "Verdigris and Copper resinate", Studies in Conservation, 15, 1970, p. 12-36.

5. Van de Graaf, J.A., "Het de Mayerne Manuscript als bron voor de schildertechniek van de Barok", Verwey-Mijndrecht, 1958, p. 42.
6. Theodore Turquet de Mayerne, "Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium", 1620, no. 85, Audin Imprimeurs, Lyon, p. 102.
7. Ruhemann, H., "The Cleaning of Paintings", Faber and Faber, p. 238.
8. The Burlington Magazine, Nov. 1962, p. 452-486.
9. Gettens, Rutherford, J. and West FitzHugh, Elisabeth, "Azurite and Blue Verditer", Studies in Conservation, 1966, Vol. II, p. 55.
10. Poly-Pol PS 230, with 0,6 to 1% Mek.p-katalyst. Obtained from Poly-Service, Amsterdam.
11. Elzinga-ter Haar, G., "On the use of the Electron Microprobe in analysis of cross-sections of paint-samples", Studies in Conservation, 16, 1971, p. 41-55. For descriptions of Various methods see: Anderson, C.A., "Microprobe Analysis", John Wiley and Sons, New York, 1973.

---

### A B S T R A C T

In studying cross-sections of green paintlayers we sometimes observe that the green is either covered with or embedded in a brown coloured substance. In an attempt to determine whether this is to be attributed to discolouration of the green paint we have tried to detect the eventual presence and the exact location in this brown substance of copper. We used the Scanning Electron Microscope with X-ray Microanalyser Accessory. Some results of preliminary tests are given in order to indicate the possibilities and the limitations of this method for this purpose.

# ON THE USE OF THE LASER MICROPROBE IN THE ANALYSIS OF PAINT SAMPLES FROM ART OBJECTS

J.A. Mosk

Central Research Laboratory for Objects of Art and  
Science  
Gabriël Metsustraat 16  
Amsterdam  
The Netherlands

## ABSTRACT

In the author's laboratory a Laser Microspectral Analyser LMA 1 is used for spectrographic analysis of art objects. The technique is mainly applied to paint samples, especially the paintlayers of embedded cross-sections of paint samples. Some examples are described. Special points of interest of the technique are indicated.

## INTRODUCTION

Spectrographic analyses of paint samples in the field of investigation of painting materials on art objects have mostly been made by means of a hollow carbon electrode from which the sample is burned in a direct current arc (1). Pigment layers have to be separated in order to obtain analyses layer by layer. The separation of paintlayers of several micrometers thickness is a rather difficult, time consuming and much skill requiring operation, brought about with the help of a scalpel, a lancet needle and a one-haired brush. From an already tiny paint sample the recovery of even 10 to 50 micrograms of paint per colour is sometimes hardly attainable. It has been pointed out that at this amount of sample weight no quantitative analyses may be expected (1). Besides, paint samples are not at all homogeneous and the composition in a paintlayer may vary from millimeter to millimeter, especially when a mixture of pigments is present. Nevertheless, when several elements appear on the spectral plate, one may take into consideration the intensity ratings of the spectral lines as these are given in tables of spectral lines (2).



The spectral sensitivity curve of the photographic material has to be taken into account, of course, but when one confines oneself to the comparison of lines of comparable intensity ratings which are not far apart in the spectrum, this aspect does not play an important role in merely rough estimations. As a consequence of the above, densitometry of spectral lines was not applied.

#### EXPERIMENTAL

The analyses have been done upon paint samples, which were embedded in polyester resin and ground and polished in order to obtain cross-sections through all paintlayers.

The LMA 1 (Jenoptik Jena GmbH, German Democratic Republic) basically consists of a microscope in which the sample can be observed, positioned and brought to excitation, and a spectrograph by means of which the deexcitation is recorded on a photographic plate.

The order of events in an analysis is:

1. The sample is positioned on the microscope table. The area to be analysed is brought into focus of the 40 x mirror objective.
2. The excitation electrodes are brought in the right position with respect to the sample and the spectrograph and a voltage some 100 V below the discharge voltage in air at room temperature is applied.
3. The flash lamp voltage is applied, at choice between 1.7 and 2.0 kV.
4. The entrance slit of the spectrograph is opened when the cassette with the spectrographic plate is in the right position.
5. The flash lamp, which is to pump the laser, flashes, when a pushbutton is pressed.
6. The radiation from the laser is converged upon the sample area.
7. The sample is locally vaporized by the absorbed heat.
8. The vapour plume enters the 1 mm space between the electrodes. The discharge voltage is much lower under this condition.
9. An electric spark discharges the electrodes and excites the sample atoms in the vapour plume.
10. The atoms fall back to their ground state and the emitted radiation is resolved to spectral lines in the spectrograph.
11. Together with a scale division and reference spectra of iron about 20 spectra may be recorded upon one plate.
12. The plate is developed and fixed and read out with the use of a Spectrum Projector SP 2 (Jenoptik Jena GmbH, G. D. R.) and an 'iron atlas' as a wavelength standard.

Several instrumental settings may be varied, most of which affect the final intensity of any line on the plate. This is highly relevant in quantitative analysis, so not too much in



this work. These settings include: the intensity of the laser pulse (by means of voltage, capacitance and inductance of the flash lamp circuit and by means of diaphragm), the capacitance and inductance of the carbon electrode circuit, the gap between the electrodes, the distance from the electrodes to the sample, the manner in which the entrance slit of the spectrograph is illuminated (homogeneous or not), the slit width and the type of photographic plate.

Mostly Kodak type 103-0 plates (4" x 10") have been used, because of their great sensitivity and their availability in the desired format. A drawback of very sensitive plates may be the higher background blackening and the larger grain size. Grains (also in the background) are very well visible at ca. 20 x enlargement by the spectrum projector SP2. Again, as quantitative measurements are not essential, these inconveniences are of no concern, whereas the advantage of great sensitivity prevails.

The laser impact leaves in the sample surface a crater of variable shape. The form of the crater may be like a hemisphere, or like a deep shaft or like a shallow basin. It is governed not only by the instrumental settings, but also by the nature of the sample; colour and crystallinity play an important role as well.

The amount of sample material used for an analysis may be estimated. The calculation is most easily applied to a crater in the form of a hemisphere. With an assumed density of 2 gram cm<sup>-3</sup> the following relation exists between the superficial crater diameter and the amount of material which is removed from the crater:

Diameter (micrometers)	material evaporated (nanogram)
10 (minimum attainable)	0,52
20	4,2
30	14,1
40	33,6
50	65,5
100	524

Practical difficulties arise when the crater is too small, so that the resulting vapour-plume is not capable of lowering the discharge field strength sufficiently. Then the spark does not come and no spectrum is made, while a unique sample area may be disturbed or destroyed.

On setting the electrode voltage too critically when the sample is in position it may happen that an unexpected spark jumps over and affects the sample surface by its heat and by the deposition of a thin layer of carbon. In the worst case the cross-section has to be repolished in order to produce a new, clean sample surface. It should be possible to gather some information from the particular changes of the sample area by the action of the spark. However, although some experience is at hand; the studies along this sideline have not yet been so systematical as to be able to pro-

vide general rules.

Not only carbon is deposited upon the sample, but also a fraction of the vapour-plume condenses upon the tips of the carbon electrodes, which are ca. 1 mm above the sample, at ca. 1 mm from each other. If the very next spark is recorded the same elements show up in the spectrum, in smaller quantities.

Complete cleaning of the electrodes has in fact been attained only when the strongest line of a spectrum proves to be absent in the next. For generally occurring elements like Fe, Si, Ca, Al this will, however, not always be the case. Certainty will only be acquired by a tested cleaning method or by complete replacement of the electrodes. It seems worth it to record at regular intervals spark spectra without any sample being present in order to monitor uniform contamination of the electrodes and to check the cleaning method.

The features of the apparatus are described by its developers (3). The application of the apparatus in the analysis of cross-sections from mural paintings has been published by Bulgarian researchers (4).

For complete documentation of the analysis a record is kept of the conditions under which each shot and exposure was made. A form per plate is filled out with the date, the type of plate, the name of the analyst and any other information applying to the plate, and further more, per exposure, the height of the cassette, a description and identification of the sample, the slit-width, the electrode distance, the capacitance, inductance and voltage of the electrode circuit, the voltage applied on the flash lamp, the diameter or shape of the crater, and a separate column for remarks. The latter is mostly used for the analytical results in an abbreviated form, like e.g.: Cu, Al, (Fe), Si (?), Ca, Mg.

#### RESULTS AND DISCUSSION

Due to the sensitivity of the method and the difference in sensitivity of the various elements it is not allowed to conclude that an element of which the strongest line is very intensive in the spectrum is a main component which was deliberately added to the paint.

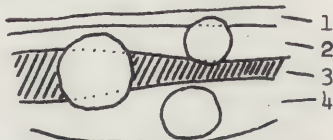
An example of the sensitivity may be the detection of 0,61% Mn in an Al alloy from a crater of 25  $\mu$ .

Several analytical lines of Mn could be found. The actual amount of Mn which led to this detection was  $(0,61/100) \times 8,2 \text{ ng} = 50 \text{ picogram}$ . (This amount, which is still a certain factor above the detection limit may be compared with the detection limit for Mn in the flameless atomic absorption technique: 20 picogram. Apparatus: Perkin Elmer AAS 303 with HGA 70 Graphite furnace).

In chemical microanalysis of paint samples the presence or absence of an element or ion, which would be characteristic for the most probable pigment, is tested. If a test is negative another

hypothesis is made and checked, and so on till the presence of a pigment, which fits the colour of the sample, is shown. Spectrography has the advantage of recording all metallic elements so that no successive tests have to be done. If the hypothesis is that a white part of the sample is leadwhite and if lead is found to be present, one may consider the hypothesis to be confirmed. If not only lead, but also calcium, silicon, aluminium, zinc and titanium are found, semiquantitative considerations are necessary in order to discern between main components, admixtures and traces. Problems are encountered when the diameter of the crater turns out to be greater than the thickness of the layer which was to be analysed. Then the analytical information of the adjacent layer (s) is mixed with the results from the layer which is to be analysed. It is useful in such cases to analyse the adjacent layers separately if possible. By semiquantitative considerations and by combination of microscopic data with spectrographic results it should be possible to separate the mixed information.

In the illustration the situation of craters covering adjacent paintlayers is sketched.



For quick work a good knowledge of the pigments, which were in general use in the period from which the sample originates, is indispensable. As only metallic elements are detected it is sometimes necessary to apply additional analytical techniques in order to obtain a complete and clear analysis of the pigment molecule as a whole. This is certainly true e.g. for the many copper containing green pigments, for the white paints which contain lead (white lead, lead carbonate, lead sulphate), red paints containing lead (minium and chrome red, respectively  $Pb_3O_4$  and  $PbCrO_4$ ,  $Pb(OH)_2$ ) and white pigments containing zinc (zinc oxyde and lithopone, respectively  $ZnO$  and  $ZnS + BaSO_4$ ). The last two groups are particularly tricky when Cr and Ba tend to be overlooked or are considered as traces. Reversely spectrographic analysis may be used as additional to other (analytical) methods e.g. microscopy, infra-red spectrophotometry and X-ray diffraction. At any rate, the techniques are complementary to each other.

Along with a large number of actual paintlayers a number of recently prepared paints were analysed. In most cases these paints had been made of pigments, donated to the Central Research Laboratory by the Doerner Institute in Munich and mixed with various binding media. The following Table shows some results. It appears that in some analyses elements are missing which are known to be present in the pigment, while other elements show up which are traces or deliberately added compounds. Special signs are used to indicate the estimation of the order of concentration of the



elements found, e.g.: Ca, Fe, Cu, Cr, Si (?).

( ) means: trace, as compared with other elements in the same spectrum or the same element in other spectra.

(?) means: identification uncertain, only one line seen.

Table

Pigment	medium	elements found
1. green earth	oil	Ca, Fe, Si, Ti
2. verdigris	oil	Cu
3. bone black	oil	Ca, P
4. malachite	oil	Cu, (Ti), (Fe)
5. copper resinate	oil	(Cu)
6. iron oxyde	oil	Fe
7. madder lake	oil	-
8. ochre	oil	(Fe), Si
9. gypsum	linseed oil	Ca, (Fe)
10. white lead	oil	Pb, Ca, Si, (Cu), (Ti), (Fe)
11. massicot	oil	Pb, (Ca)
12. chalk	skin glue	Si, (Ca), (Al), (Cu)
13. gypsum	skin glue	(Ca)
14. green earth	oil	<u>Ca</u> , <u>Fe</u> , <u>Si</u> , Mn, Ti, Al
15. azurite	oil	Cu, Si, (Fe)
16. vermilion	oil	Hg, Ca
17. "canary yellow"	oil	Sn, Pb, (Ca)
18. sienna	oil	Ca, Fe, Si
19. ochre	oil	Fe, Si, (Ca), (Al)
20. umber	oil	Fe, Si, Ca, Mn, (Al)

An impression of the number of elements which can be found was provided by the analysis of a piece of yellow oilpaint from an old collection: Ca, Fe, Pb, Sn, Si, Al, Ti, Sb, (Cu), (Mn). Apart from quantitative information the interpretation could be: yellowed chalk or gypsum, yellow ochre, massicot, lead-tin yellow, Naples yellow or a mixture.

In a case like this, further work is certainly necessary. At any rate the search in e.g. an X-ray diffraction pattern is easier now although only yellow pigments have been eliminated of which the characteristic elements are missing, e.g. orpiment, the chromate yellows and several other modern synthetic yellows. (It is quietly assumed that the bulk of the pigment is inorganic.)

When pure pigments have been used it seems to be feasible to discern between artificially prepared and naturally occurring materials. It is seen that in case of verdigris, copper resinate, iron oxyde, massicot, gypsum, vermilion and "canary yellow", no 'extra' elements are found, apart from a trace of Ca, whereas in the earth pigments, malachite and azurite elements are found, which are typical for the earth's crust, like Fe, Si, Al, Ca, Ti.



The analysed white lead sample seems to be the exception; one should never exclude the possibility of contaminations or admixtures.

In the choice of samples for analysis with the LMA the guiding principle has been that apparent mixtures of pigments are difficult to analyse by microchemical tests and also by infra-red spectrophotometry and X-ray diffraction. Hence paint mixtures in samples from works of Thomas Bardwell (English portrait painter, 1704-1767) were analysed using the laser microprobe.

It appeared that mixtures with colours ranging from light yellow, via orange, brown and red to black, and also blue were composed of various quantities of Fe, Ca, Al, Mg, Pb, Cu, Ni, Mn, Cr, Sn, Si, Ti. Because of the absence or the small quantity of certain crucial elements in most cases, the conclusion could be: some mixtures of earth pigments with addition of chalk or white lead and possibly of natural organic pigment. These conclusions helped the microscopical observations and guided other tests.

Samples of a North-Netherlandish panel painting showed very thin paintlayers. The samples had been very small too, so nearly no material was left for analysis, except the cross-section. Less mixtures of pigments occurred, so the analytical results might be interpreted more easily. Of course here the mixture with analytical results from adjacent layers was to be expected.

Some typical results are given in the following Table:

layer colour	adjacent layer colour + typical element(s)	total analysis	conclusion
red	blue + white      Cu, Pb	Al, Fe, Cu, Ca, Pb, Sn, Si, Hg, Mg	vermilion
yellow	green              Cu	Cu, Pb, Sn, Ca	lead-tin yellow
brown + black	blue + white      Cu, Pb	Pb, Cu, Sn, Al, Si, Mg, (Ti), (Fe), Ca	ochres
red + yellow	blue + white      Cu, Pb	Pb, Cu, Fe, Al, Ca, Mg	ochres

In the author's opinion it will be very difficult to make analyses of the admixtures and traces in order to establish a 'trace-pattern' which might be characteristic of a certain pigment, source or period. The main problems are the inadequateness of the samples and the method as a whole with respect to accurate quantitative measurements and the question whether or not meaningful trace-patterns still exist in paint samples.

These remarks and examples are meant to give an impression of what can be expected from analyses with the LMA. One feels tempted to compare the method with other ones or the apparatus with other laser microprobes. Reference to the classic method of spectrography has been made already. Most other methods, however, are used for differently prepared samples and for different problems, so comparison would not be meaningful.

#### REFERENCES

1. Kühn, H., "A study of the pigments and the grounds used by Jan Vermeer", Report and studies in the history of art, 1968, National Gallery of Art, Washington D.C., pp. 154-202.
  2. Kuba, J. et al., "Coincidence tables for atomic spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, 1965.
  3. Moenke - Blankenburg, L. and Moenke, H., "Der Laser-Mikro-Spektralanalysator - ein neues Analysengerät", G.I.T. Fachzeitschrift für das Laboratorium, 10 (1966), pp. 85-88.
  4. Petrakiev, A., Samov, and Dimitrow, G., Die Anwendung des JENA-Laser-Mikrospektralanalysators LMA 1 für die Identifizierung von Pigmenten in mehrschichtigen Gemälden alter Wandmalereien", Jenaer Rundschau, 16 (1971), pp. 250-252.
-

## A LITERATURE SEARCH FOR A PIGMENT STUDY

Carol A. Grissom

5521 Harney

Omaha, Nebraska 68132

USA

In the process of writing a masters' thesis on the pigment green earth, soon to be published in an abbreviated form in the NEA/NGA pigment series, I have been impressed by a particularly wealthy source of information.<sup>1</sup> I found that the scientific literature contains considerable relevant information which has not been incorporated in the literature of artists' materials. In my experience the mineralogical literature, with the index provided by Mineralogical Abstracts, proved to be especially fertile.<sup>2</sup> As an illustration of this point, in the following article I plan to discuss three essentially mineralogical articles and their relevance to the pigment green earth.

In order to clarify the subsequent material, however, it is first necessary to distinguish glauconite and celadonite, the natural sources of green earth. Glauconite is a broadly applied term denoting an abundant, earthy, green material, usually occurring in a pelletal form known as "green sand". Glauconites vary widely in composition because they form gradually from sedimentary minerals after deposition. Only a portion fulfill the requirements of mineral glauconite, but confusion inevitably occurs because the mineral cannot be differentiated from the rocks by the appearance of hand specimens. Celadonite is a comparatively less common mineral and occurs exclusively in altered volcanic rocks. Celadonite suitable for an artist's pigment is usually found as a powdery blue-green mineral filling amygdules (almond-shaped fillings of bubbles) or fractures of altered lavas. It has a composition and microscopic appearance similar to that of mineral glauconite. However, because of its different formation, it does not occur in the range of compositions characteristic of rock glauconites.

---

<sup>1</sup>Carol A. Grissom, "A Study of Green Earth", unpublished M.A. thesis, Oberlin College, 1974. A 1976 publication date is projected for the NEA/NGA (National Endowment for the Arts/National Gallery of Art, Washington, D.C.) pigment handbook.

<sup>2</sup>Mineralogical Abstracts, London.



It is unclear which minerals were used most commonly by artists. On the one hand, the natural purity of celadonite favors its use, but, on the other hand, the widespread abundance of glauconites favor their use. Unfortunately, little information exists as to the geological nature of known sources of green earth; an exception is the source near Verona, Italy, which is known to be celadonitic. Infrared spectroscopic and x-ray diffraction analyses of paint samples may provide a future source of such information. I have begun such analyses with approximately fifty twentieth century commercial samples of green earth, including pigments from the Edward W. Forbes collection. A little more than half of these samples appear to be celadonitic, and the remainder, an assortment of glauconites.<sup>3</sup>

### I. X-ray Diffraction Analysis of Glauconites

The first mineralogical article I plan to discuss is John F. Burst's "Mineral Heterogeneity in 'Glauconite' Pellets".<sup>4</sup> It delineates a system of classifications of glauconites by x-ray diffraction analysis. The system constitutes a real contribution in the mineralogical field because the chemical and physical similarities of glauconites had previously defied categorization. In the study of green earths the system is equally useful because it can be adapted to their classification.

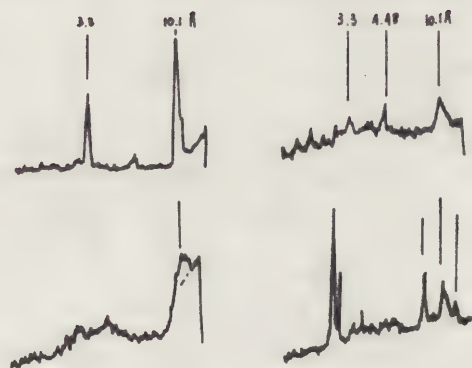
To be more specific, Burst found that glauconite pellets could be divided into four classes, whose x-ray diffraction patterns are illustrated in Figure 1 and are defined as follows: 1) Ordered (LM) glauconites having the diffraction properties usually attributed to the mineral glauconite, with the basal diffraction peaks sharp and symmetrical; 2) Disordered (lMd) glauconites also having the diffraction properties usually attributed to mineral glauconite, but with the peaks subdued, displaying broad bases and asymmetric sides; 3) Interlayered clay-glauconite pellets having swelling clay properties; 4) Mixed-mineral pellets frequently including such combinations as illite with montmorillonite and illite with chlorite.

---

<sup>3</sup>Grissom, op.cit., pp. 73-114.

<sup>4</sup>John F. Burst, "Mineral Heterogeneity in 'Glauconite' Pellets", The American Mineralogist, 43, May-June 1958, pp. 481-497.



FIGURE 1<sup>5</sup>

# GLAUCONITE GROUPS ACCORDING TO BURST, BASED ON X-RAY DIFFRACTION PATTERNS

- A (LEFT ABOVE): ORDERED GLAUCONITE (GROUP 1)
- B (RIGHT ABOVE): DISORDERED GLAUCONITE (GROUP 2)
- C (LEFT BELOW): INTERLAYERED GLAUCONITE (GROUP 3)
- D (RIGHT BELOW): MINERAL MIXTURE (GROUP 4)

The green earth samples which I analysed by x-ray diffraction could be conveniently divided by means of the four Burst groups. Therefore, his system proved to be a workable means of classification of the samples. The only limitation with respect to such classification of green earths is that the similarities of the crystal structures of mineral glauconite and celadonite prohibit their differentiation by x-ray diffraction analysis. As a result, a majority of the samples were only identified as either mineral glauconite or celadonite by this method.

A secondary contribution of Burst's work is his hypothesis of the formation of different glauconitic rocks, because it explains the heterogeneity of green earths as well. Burst proposed that glauconites are formed by the transformation of expanded layer lattice minerals (Group 4) to completely glauconitized minerals (Group 1). Furthermore, he suggested that the diffraction groups represented arrested stages in the transformation. He supported his theory with correlations between the amount of interlayer potassium and

---

<sup>5</sup>John F. Burst, "'Glauconite' Pellets: Their Mineral Nature and Applications to Stratigraphic Interpretations", Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, 42, February 1958, p. 312.

the various stages of diagenesis.<sup>6</sup> Later workers added to his theory with correlations between the diffraction groups and other chemical, optical, electrical, and vibrational properties.<sup>7</sup>

## II. Infrared Spectroscopic Analysis of Celadonite

A second noteworthy article in the mineralogical literature is "The Infra-red Spectra of Layer Silicates" by V.C. Farmer and J.D. Russell.<sup>8</sup> The authors' spectra of celadonite, shown in Figure 2, is valuable in so far as it establishes criteria for the identification of green earths by infrared analysis. All those green earth samples identified by x-ray diffraction as either mineral glauconite or celadonite had sharp spectra similar to that shown in Figure 2. On the other hand, the structural disorder of the green earths identified as rock glauconites produced broader spectra. The possibility of identification of green earth by infrared spectroscopy is particularly noteworthy because the use of infrared analysis to identify inorganic artists' materials is often overlooked.<sup>9</sup>

Of greater significance than the spectra itself, however, is the potential for interpretation of deviations from the model spectra which is provided by the detailed information in this article. More specifically, the authors relate the infrared absorption peaks to the specific vibrations of the layer silicates. The bases of their conclusions appear to be sound: mathematical calculations, comparison of spectra of similar materials with known variables, and comparison of spectra of randomly oriented samples and samples oriented at normal incidence. A later article adds information based on

---

<sup>6</sup>Burst's suggestion for the diagenesis of glauconites is particularly detailed in a second article. Ibid, op.cit., pp. 310-327.

<sup>7</sup>For greater detail and references, see Grissom, op.cit., pp. 41-44.

<sup>8</sup>V.C. Farmer and J.D. Russell, "The Infra-red Spectra of Layer Silicates", Spectrochimica Acta, 20, July 1964, pp. 1149-73.

<sup>9</sup>Riederer has attempted to rectify this situation, although the generally poor resolution of his spectra do not recommend the method. Josef Riederer, "Infrarotspektrographische Untersuchung der gelben und roten Eisenoxidepigmente", Deutsche Farben-Zeitschrift, 23, 1969, p. 571.

the comparison of the spectra of normal and deuterated samples.<sup>10</sup>

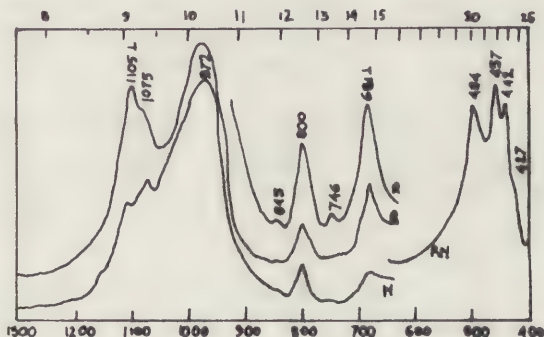


FIGURE 2<sup>11</sup>

#### INFRARED SPECTRA OF CELADONITE

Infrared absorption of a randomly oriented sample (R) and an oriented sample at normal incidence (N).

In the case of green earth this detailed information may provide the basis for the differentiation of celadonite and mineral glauconite. It is known that slight chemical differences exist between celadonite and mineral glauconite. For the purposes of infrared identification the most important difference is that glauconite tends to have more aluminum substitution in the silicate tetrahedra than celadonite; of secondary importance is the concomitant substitution of a trivalent ion (ferric iron or aluminum) for a divalent ion (ferrous iron or magnesium) in the octahedral layer.<sup>12</sup> The bond length variations with aluminum

<sup>10</sup>J.D. Russell, V.C. Farmer and B. Velde, "Replacement of OH by OD in Layer Silicates and Identification of the Vibrations of these Groups in Infra-red Spectra", Mineralogical Magazine, 37, December 1970, pp. 869-879.

<sup>11</sup>Farmer and Russell, op.cit., p. 1162.

<sup>12</sup>Sterling B. Hendricks and Clarence S. Ross, "Chemical Composition and Genesis of Glauconite and Celadonite", The American Mineralogist, 26, December 1941, pp. 696, 698.



substitution in the tetrahedral layers of layer silicates characteristically cause broadening in the Si-O stretching region ( $1105-972\text{ cm}^{-1}$ );<sup>13</sup> the concomitant substitution of a trivalent ion for a divalent ion in the octahedral layer also affects the intensity of the peaks in the Si-O-R and R-OH absorption region ( $494-442\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>14</sup> My preliminary investigations indicate that celadonite samples do have sharper, more distinctive infrared absorption patterns in both these regions than samples of mineral glauconite. However, the evidence is not conclusive since I have analysed only a small number of mineral glauconite samples.

### III. Terre Verte de Vérone

Finally, I have discovered a remarkable article published in 1820, describing the Verona source of green earth: "Sur la Chlorite ou Terre verte de Vérone" by Giovanni de Brignoli de Brunnhoff.<sup>15</sup> Perhaps of foremost importance, the author described the exact position of the principal terre verte mines. The description corresponds exactly with the site I visited in the summer of 1974 near the present man-made Lago di Pra di Stua in the Malga Pianeti of Monte Baldo. Therefore, the samples I collected from this site have the rare value of samples from a traditional pigment source.

Secondly, the author provided invaluable information about the history of the mines themselves. He recorded references to the mineral which he found in earlier literature. The most interesting is the earliest reference, a 1574 description by Mercati of a "creta viridis, acris, lapidosa, ex agro Veronensi" in the catalogue of the Vatican mineral collection.<sup>16</sup> Furthermore, in the records of the principal mine owner he found evidence of the opening of the mines during the latter half of the sixteenth century.

---

<sup>13</sup>R.J.P. Lyon and W.M. Tuddenham, "Determination of Tetrahedral Aluminum in Mica by Infra-Red Absorption Analysis", Nature, 185, February 1960, pp. 374-375.

<sup>14</sup>V. Stubican and Rustum Roy, "Isomorphous Substitution and Infrared Spectra of the Layer Lattice Silicates", The American Mineralogist, 46, January-February 1961, pp. 49-50.

<sup>15</sup>Giovanni de Brignoli de Brunnhoff, "Sur la Chlorite ou Terre verte de Vérone", Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle, XC, May and June 1820, pp. 355-361 and 423-442. N.B., the geological identification of this mineral has changed since 1820; it is celadonite not chlorite.

<sup>16</sup>Ibid, op.cit., pp. 356-357.



Thirdly, the author described the mines themselves, the geological stratification of the area, the different appearances of the mineral, and the associated minerals. Although portions of his geological descriptions are necessarily outdated, nevertheless these descriptions remain of considerable interest since the mines are at present filled in and overgrown (according to a local resident they have not been worked since the beginning of World War II).

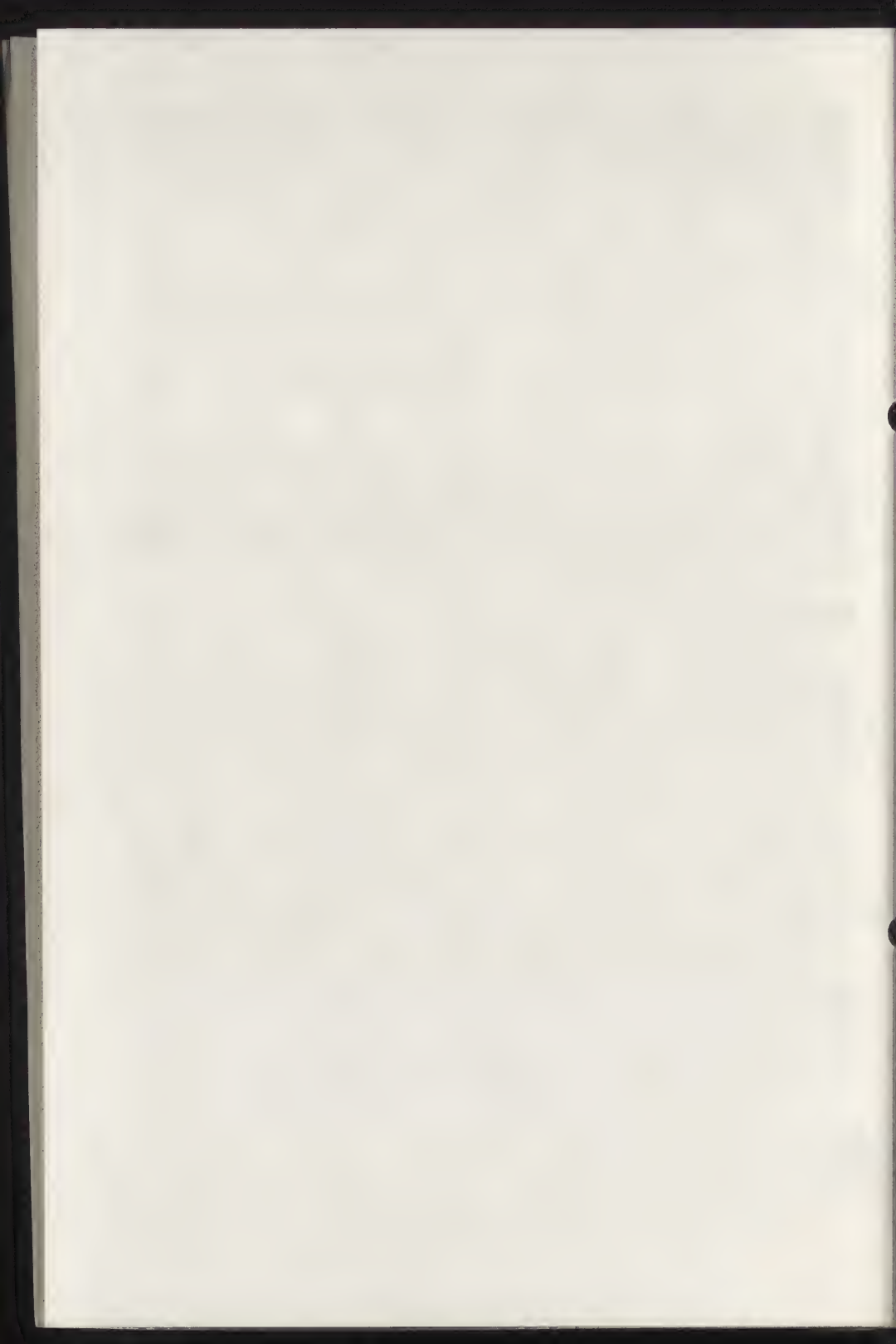
Fourthly, the author provided valuable information concerning the commercial aspects of the artists' pigment. For example, he described the division of the minerals into three pigment grades on the basis of intensity of color, the amount of annual extraction, the trade routes the pigments traversed, and the places they were sold.

Finally, Brignoli included a wealth of miscellaneous details which are a delight for the reader. For example, he mentioned the number of workers and the little they worked, and the specifications of the largest piece of celadonite ever found. The latter weighed 499.5 kilograms, and it was necessary to break it up to get it out of the mine.

### Conclusion

In conclusion, I hope that with these three rather disparate examples I have illustrated the value of a thorough search through the scientific literature. In the process I trust I have imparted a few facts about the pigment green earth.

Abstract: Three mineralogical articles are particularly relevant to a study of the pigment green earth. First of all, an article on the x-ray diffraction classification of glauconites is useful as a basis for the identification and classification of green earths, as well as an explanation of their heterogeneity. A second article on the infrared spectroscopy of layer silicates, including celadonite, is important as the basis for another method of identification of green earths and possibly, the differentiation of celadonite and mineral glauconite. A third article, written in 1820 on the terre verte mines near Verona, Italy, is invaluable for its wealth of information about a traditional pigment source.



## A PROJECT TO PREPARE MONOGRAPHS ON TEN ARTISTS' PIGMENTS

R.L. Feller

National Gallery of Art Research Project  
 Carnegie-Mellon University  
 4400 Fifth Avenue  
 Pittsburgh, PA 15213  
 USA

Summary

A project to prepare manuscripts on ten artists' pigments, is described, jointly sponsored by the National Gallery of Art, Washington, DC, the National Endowment for the Arts and grants from individual foundations.

Previous History

In 1961, the late Rutherford J. Gettens projected a personal dream: the publication of a handbook on the analysis of painting materials (in G. Thomson, Recent Advances in Conservation, London, Butterworths, 1963, p. 26). He proposed initially to prepare monographs on 40 to 50 of the most prominent pigments. After the information was gathered, he considered that "plans could be started to bring these data sheets together in book form, much like "Trial Data on Painting Materials", which was first published serially in the old Technical Studies, and was later brought together to form the Short Encyclopedia on Painting Materials (Gettens and Stout)". Only someone with the determination and international stature of Gettens could possibly envision the completion of such an encyclopedic project. Monographs on ten pigments have been prepared in the fifteen years that have passed since the original proposal of this idea. It was my pleasure and good fortune to have worked with John Gettens directly on two of the nine monographs that were completed at the time of his death in 1974 and indirectly on two others.

In spite of the worldwide collaboration of such colleagues as Joyce Plesters, Hermann Kühn, Elisabeth FitzHugh, Bruno Mühlethaler, and Jean Thissen, it was a consequence of John Gettens' high standards that about one year was required for the preparation and publication of each monograph. As each was completed, the monographs in this distinguished series on "The Identification of the Materials of Paintings" were published in Studies in Conservation through the good offices of the International Institute for

the Conservation of Historic and Artistic Works. The encouragement of the Secretary General, the Council, and the editors of the journal was continually needed because interest lagged frequently and the costs of the color plates often seemed unmanageable.

In the ten years immediately following the IIC Rome Conference of 1961, only six monographs appeared. Finding this the case, Gettens, in his usual methodical manner, decided to set for himself a practical goal of ten articles. Having chosen this immediate objective, he rolled up his sleeves and wrote the bulk of three more articles in the two years, 1972 - 1974. With his death in 1974, IIC set plans in motion to complete the undertaking and to publish a handbook that will comprise monographs on ten pigments.

#### A New Effort

At the pace that I have described, the prospect was that 40 to 60 years would be required to cover principal pigments in publications as authoritative as these. Deeply concerned, Gettens travelled the world looking for editorial, moral and financial support for the effort. Among others, he approached the Director of the National Gallery of Art, J. Carter Brown, with his problem and after the subject was outlined, the Director agreed to seek funds to prepare manuscripts for a series of ten monographs. I am happy to say that the National Gallery of Art was successful in arranging financial support for this undertaking through a grant from the National Endowment for the Arts with matching grants from the David L. Kreeger and Ciba-Geigy Foundations. The funding is intended to provide honoraria for research writers and to help defray the costs of correspondence, typing of manuscripts, photography, technical drawings and representative analyses by x-ray, infrared, and emission spectrography. The National Gallery of Art Research Project will provide the necessary editorial coordination without cost, and will arrange for the necessary technical support through the Analytical Services Department at Carnegie-Mellon Institute of Research.

It will be difficult to match the high standards set by Rutherford J. Gettens, but in a cooperative effort to learn whether the process can indeed be speeded up, a number of colleagues have volunteered to prepare monographs on the following list of pigments. Manuscripts are currently in preparation and the intention is that they can be completed in three years time. Other pigments are under active consideration.

Green Earth (to be prepared) by C. Grissom.

Indian Yellow

by N. Baer, N. Indictor and  
A. Joel.

Zinc White

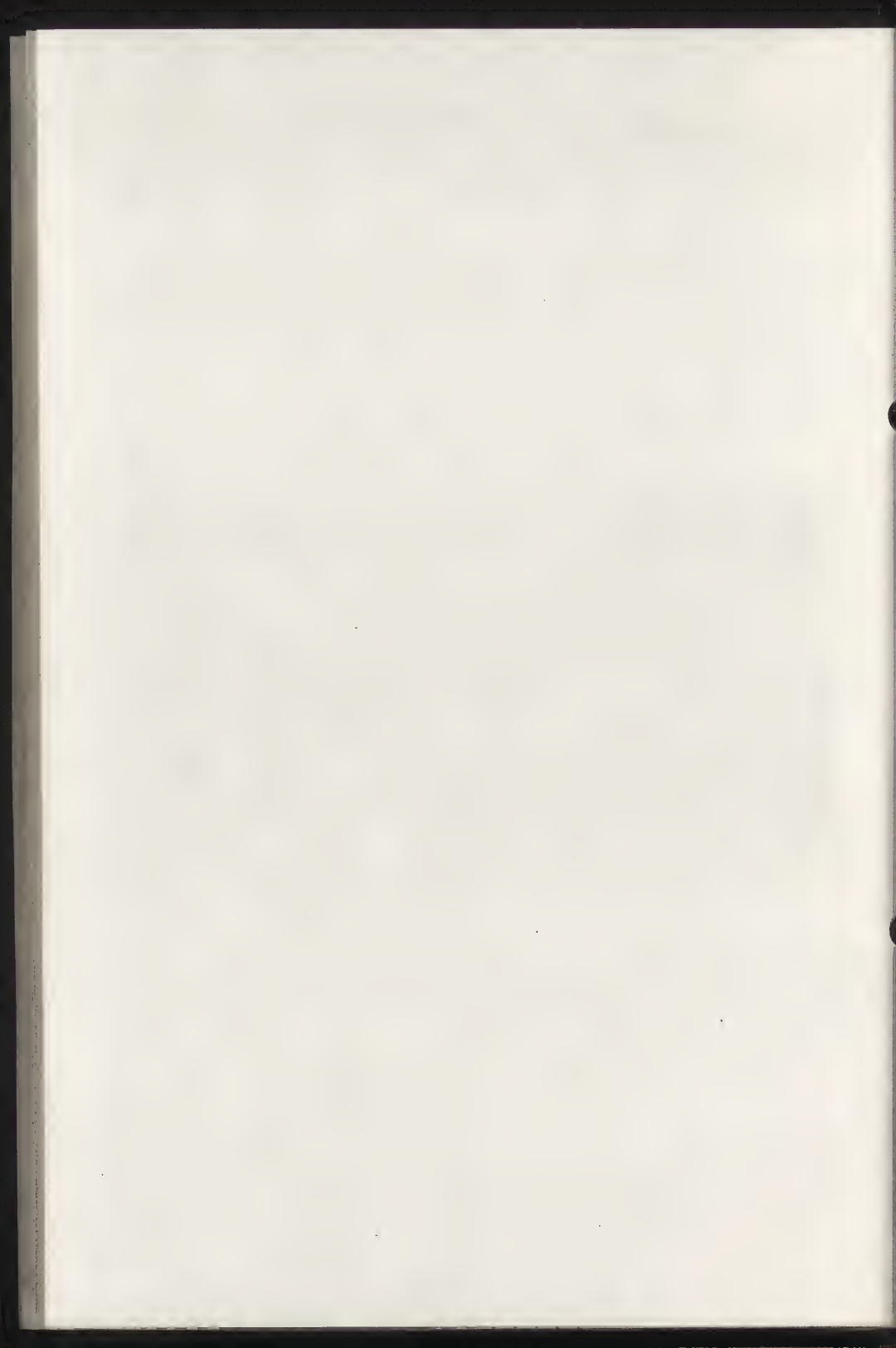
by H. Kühn.



Chrome Yellow	by H. Kühn.
Naples Yellow	by R. D. Harley and J. Taylor.
Red Lead	by E. W. FitzHugh.
Alizarin and Carmine	by H. Schweppe and H. Roosen-Runge.
Aureolin	by M. Cornman.
Van Dyke Brown	by R. L. Feller.
Phthalocyanine Blue and Green	by N. Baer.

A task of this scope cannot be carried out without the highest professional and international cooperation. We must rely heavily on the advice and criticism of colleagues who work directly with the analysis of specific pigments, and hence, I will be happy to hear from anyone with expertise in any particular pigment who may wish to contribute.

Mr. Gettens asked the National Gallery of Art to take on this project to produce manuscripts on ten more pigments. As project leader, I look upon the joint National Gallery of Art/National Endowment for the Arts effort as providing the necessary coordinating direction and modest financial support to see the job through. All of those who have sought to bring this work to fruition and to continue the intent of the original projected handbook will be much handicapped without John Gettens' guidance, counsel and encouragement. Nonetheless, it is my pleasure to report at this time that an excellent start has been made.



## LES EFFETS DES SOLVANTS SUR LES COUCHES PICTURALES (I)

## I. Alcools et acétone

Michèle Dauchot-Dehon

Institut royal du patrimoine artistique  
 Parc du Cinquantenaire 1  
 1040 Bruxelles  
 Belgique

Résumé : l'étude des effets des solvants lors du dévernissage des peintures comprend deux étapes : l'observation des effets de surface au moyen du microscope électronique à balayage et la mesure de la rétention dans les couches picturales par traceurs radioactifs. Les éprouvettes proviennent d'une peinture sur toile de 1895. Le dévernissage est effectué suivant deux techniques : à la goutte et au tampon. Les solvants se classent d'une part suivant leur degré d'activité, d'autre part suivant leur période et leur pourcentage de rétention.

L'action des solvants sur les peintures, bien qu'extrêmement importante, n'a fait l'objet que de très peu de publications. En 1934, Laurie (2) suggéra l'utilisation de mélanges de trois solvants pour le nettoyage des peintures. En 1938, Ruhemann (3) proposa de contrôler l'action des solvants par des tests préalables. En 1952, Stolow (4) entreprit une étude expérimentale et théorique sur le gonflement et la pénétration des films de blanc de plomb à l'huile de lin soumis à des solvants.

Partant des données expérimentales recueillies par Mademoiselle Gloria Vera au cours de son stage en 1970, Madame L. Masschelein utilise actuellement à l'Institut une méthode empirique permettant la sélection du solvant d'un vernis résineux. Les essais sont effectués sur un vernis représentatif en bordure du tableau. Chaque solvant est appliqué en goutte ; son action est constatée sous binoculaire ; le ramollissement est apprécié à l'aiguille. Le solvant est ensuite contrôlé par application à l'ouate sur bâtonnet. Le restaurateur essaie le ou les solvants sélectionné (s) et la confrontation des résultats guide le choix final.

La série des solvants à tester a été choisie selon le principe suivant : un solvant peu gonflant et peu pénétrant est mélangé à un dissolvant des résines. L'effet de dissolution peut être ainsi ajusté à chaque cas, par variation des proportions

du mélange. Ces solvants sont dans l'ordre :

isooctane + chlorure de méthylène	(50:50)
isooctane + isopropanol	(50:50)
isooctane + acétylacétone	(50:50)
isopropanol + toluène	(50:50)
isooctane + éthanol + éther	(80:20:10)
isooctane + isopropanol + diacétone alcool	(80:20:5)
isopropanol + méthyléthylcétone	(50:50)
isopropanol + acétylacétone	(50:50)
isopropanol + acétate d'amyle	(50:50)
isopropanol + diméthylformamide	(50:50)
isopropanol + ammoniacque 10%	(90:20)

Les couches protéiques sont éliminées au moyen d'acide formique dilué le plus possible dans un mélange azéotrope à bas point d'ébullition comme l'éthylformiate et le chlorure de méthylène. La dissolution des polysaccharides est essayée dans des mélanges azéotropiques à teneur d'eau croissante :

eau + chlorure de méthylène	(1:99)
eau + éthylformiate	(5:95)
eau + méthyléthylcétone	(12:88)

La présente étude est consacrée à l'observation des effets de surface et à la mesure de la rétention dans l'intention de classer les solvants et de comprendre mieux les réactions solvants-peintures.

#### Effet de surface

L'étude réalise d'une manière aussi reproductible que possible le dévernissage d'une peinture à l'huile, relativement jeune, au moyen d'un seul solvant pur ou pour analyse. Dans la première série d'essais, le solvant est simplement déposé sur la peinture. Dans la seconde, le solvant est appliqué au moyen d'un tampon de coton, afin de reproduire les conditions opératoires du restaurateur avec tout ce qu'elles comportent de perturbations, tandis que les essais précédents réduisent celles-ci au minimum. Les éprouvettes sont fournies par une peinture décorative sur toile de 1895 et choisies dans le vaste ciel uniformément bleu. Ce bleu est fait d'une couche de bleu de Prusse et de blanc de plomb (épaisseur :  $0,03 \pm 0,01$  mm), appliquée sur une préparation à base de blanc de plomb (épaisseur :  $0,04 \pm 0,01$  mm) ; il est verni au mastic.

La standardisation du dévernissage est opérée suivant deux techniques :

- à la goutte : 0,1 ml de solvant est déposé sur la peinture à l'aide d'une seringue, technique jugée plus reproductible ;
- au tampon : 0,3 ml de solvant est appliqué sur la peinture par roulement continu, aller et retour, d'un coton tige, jusqu'à élimination du vernis.



Les éprouvettes dévernies sont collées au moyen d'une émulsion d'acétate de polyvinyle (Keimfix) sur une plaquette de Plexiglas et dorées par évaporation sous vide.

Les effets du dévernissage - gonflement (degré d'activité 1), bosselures vermiculées orientées ou non (degré d'activité 2), surface squameuse (degré d'activité 2-3), boursoufflures et arrachages (degré d'activité 3) et érosion caverneuse (degré d'activité 4) - sont observés par photographie au microscope électronique à balayage (5). Dans les essais au tampon, un arrachage dû au roulement du coton tige est également observé.

Ces effets se distinguent assez pour caractériser certains solvants et groupes de solvants et offrir une possibilité de les classer par degré d'activité :

- 1) solvants sans action visible sur le vernis : isooctane - white spirit ;
- 2) solvants ayant une action très superficielle : seule une mince couche de la surface est attaquée : chlorure de méthylène, acétone, toluène ;
- 2-3) solvant ayant une action très superficielle mais plus forte : diacétone-alcool ;
- 3) solvant ramollissant la couche de vernis : à la seringue, peu d'effet visible, mais arrachage aisé au tampon : xylène, isopropanol, éthanol, méthyléthylcétone ;
- 4) solvant attaquant fortement le vernis : ammoniacque 5%, tertio-butylamine, butylamine.

La reproductibilité de la méthode a été contrôlée par quatre essais effectués sur un des solvants.

### Rétention

En 1954, E.H. Jones (6) constata par contrôle de traceur que l'éthanol était encore décelable dans les résines 14 semaines après son application sur celles-ci. Il semble capital de vérifier cette propriété d'une manière plus générale, car elle peut être la cause d'importantes altérations des peintures après traitement.

La technique des traceurs radioactifs permet de suivre la disparition du solvant par mesure de l'activité des échantillons au cours du temps. Les solvants sont marqués au carbone-14, émetteur  $\beta$  de 155 Kev, énergie suffisante pour franchir l'épaisseur des couches picturales (7). Les éprouvettes proviennent de la même peinture décorative ; elles sont prélevées à l'aide d'un emporte-pièce de diamètre  $2,44 \pm 0,04$  cm et déposées dans une coupelle de même dimension. L'étude se pratique comme la précédente, à la goutte et au tampon. Dans les deux cas, la coupelle est introduite dans le compteur (8) 10 secondes après le dépôt du solvant ; l'activité de l'échantillon est mesurée toutes les minutes et demies (1 minute de comptage, 1/2 minute d'arrêt) pendant 100 minutes, puis une fois par jour pendant 70 jours. Les résultats sont portés sur un graphique semi-logarithmique activité-temps. Dans les deux techniques, deux ou trois essais ont été effectués par solvant.

Pour tous les solvants, deux phénomènes se superposent : l'évaporation du solvant et la diffusion du solvant dans la peinture.

La courbe expérimentale se décompose en deux parties :

- 1) l'évaporation rapide du solvant de surface ;
- 2) l'évaporation lente du solvant absorbé par la masse picturale.

#### Ethanol (fig 1 et 2)

Une inflexion de la courbe indique une variation de la vitesse d'évaporation ; cette variation serait un indice de la diffusion dans les couches picturales.

#### Isopropanol (fig. 3 et 4)

La variation de la vitesse d'évaporation n'apparaît que dans les essais à la goutte ; le solvant restant plus longtemps au contact de la peinture, la diffusion est mise en évidence.

#### Méthanol (fig. 5 et 6)

Même comportement que l'éthanol. Néanmoins la diminution de la vitesse d'évaporation est plus faible ; ceci serait dû à la grande vitesse d'évaporation du solvant (8), qui masque en partie le phénomène de diffusion.

#### Acétone (fig. 7 et 8)

Aucune variation dans la pente de la couche ; la vitesse d'évaporation très grande (8) domine la diffusion.

La période de rétention est définie par le temps qu'il faut pour que la moitié du solvant absorbé s'évapore ; elle est calculée pour chacun des solvants étudiés dans les essais à la goutte et au tampon (9).

Moyennes des résultats calculés pour chaque essai :

Essai	Solvant	Périodes, en jours
à la goutte	Ethanol	$25 \pm 5$
	Isopropanol	$50 \pm 5$
	Méthanol	$120 \pm 20$
	Acétone	$60 \pm 25$
au tampon	Ethanol	$35 \pm 5$
	Isopropanol	$40 \pm 10$
	Méthanol	$70 \pm 15$
	Acétone	$45 \pm 10$

Les erreurs sur les périodes (10) sont à l'échelle des difficultés de reproductibilité des essais : un grand nombre de facteurs interviennent dans l'absorption d'un solvant par une peinture (état de surface, nombre et dimensions des craquelures, action mécanique exercée lors de l'application du solvant.). Fait marquant, le méthanol a une période beaucoup plus longue.

Si la méthode des traceurs radioactifs ne permet pas une mesure quantitative du solvant retenu dans la peinture, elle permet néanmoins de calculer le pourcentage de rétention après un certain temps. Ce calcul tient compte du fait que dans

les essais au tampon tout le solvant est au contact de la couche picturale et que dans les essais à la goutte intervient l'évaporation de surface. Le temps choisi est 30.000 minutes (20,8 jours). Les moyennes des résultats obtenus sont groupées dans le tableau ci-dessous ; l'incertitude dans la diffusion des solvants, raison des hypothèses de calcul, conduit à l'expression du pourcentage de rétention par son maximum et son minimum.

Essai	Solvant	Pourcentage de rétention en %
à la goutte	éthanol	4-1
	isopropanol	6-1
	méthanol	11-3
	acétone	12-3
au tampon	éthanol	10-3
	isopropanol	41-10
	méthanol	12-3
	acétone	12-3

L'éthanol et l'isopropanol présentent un pourcentage beaucoup plus élevé pour les essais au tampon, tandis que le méthanol et l'acétone ont les mêmes valeurs dans les deux séries d'essais.

#### Hypothèse d'interprétation :

a) Solvant peu diffusant. Dans les essais à la goutte, une grande partie du solvant s'évapore et il en reste relativement peu dans la peinture. Dans les essais au tampon, le frottement du coton-tige augmente le phénomène de pénétration et la quantité de solvant qui s'évapore est faible ; il est donc normal que le pourcentage de rétention soit plus élevé.

b) Solvant diffusant. Dans les essais à la goutte, la vitesse de diffusion est suffisamment grande pour que la quantité de solvant qui s'évapore soit faible ; le pourcentage de rétention est donc élevé. Dans les essais au tampon, l'action du coton-tige influence moins le phénomène de pénétration puisque ces solvants diffusent vite ; il est donc normal de constater peu ou pas de différence entre les pourcentages de rétention à la goutte et au tampon.

Cette interprétation permet de classer l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol et l'acétone suivant un ordre croissant de pouvoir diffusant.

#### Conclusions

Il semble donc possible de classer les solvants suivant deux propriétés mesurable : la période de rétention et le pourcentage de rétention.

Les perceptions sensorielle ne permettent pas de juger si un tableau nettoyé est "sec". Seule l'expérience de l'altération des retouches et du vernis engage le restaurateur à prolonger les temps de séchage après dévernissage.

75/21/7-6

L'étude montre que des solvants volatils sont encore présents dans la peinture, en quantité non négligeable, pendant plus d'un mois après nettoyage. Il conviendrait d'accélérer l'élimination de ces solvants, par exemple en pulsant de l'air tiède et sec sur la peinture.

En ce qui concerne les tests de solvants préalables au dévernissage, il faudra à l'avenir tenir compte de la différence de rétention observée entre l'isopropanol et l'éthanol et préférer si possible ce dernier, moins retenu dans la peinture.

Des conclusions plus générales seraient prématurées mais l'étude se poursuit sur d'autres solvants.



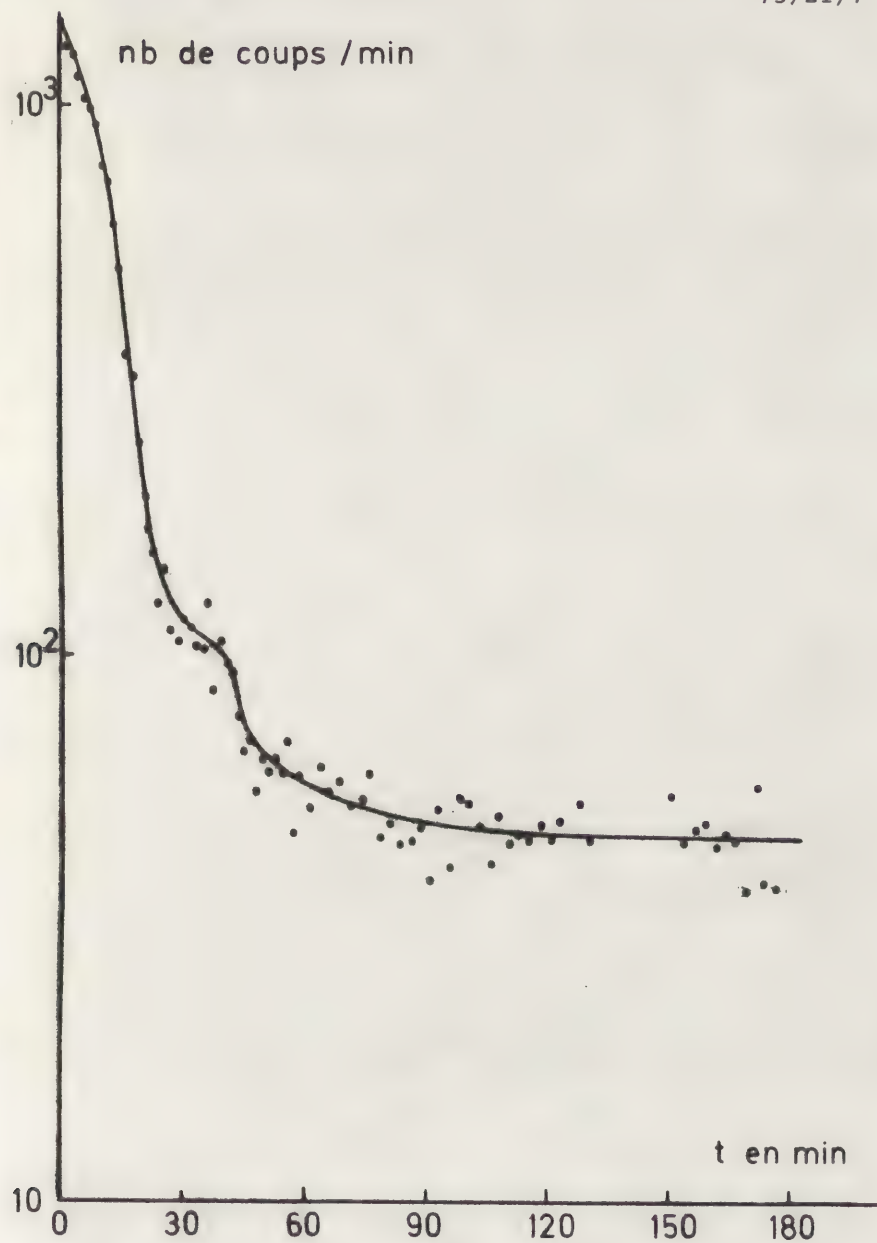


fig. 1 Ethanol : 0,1 cc à la goutte

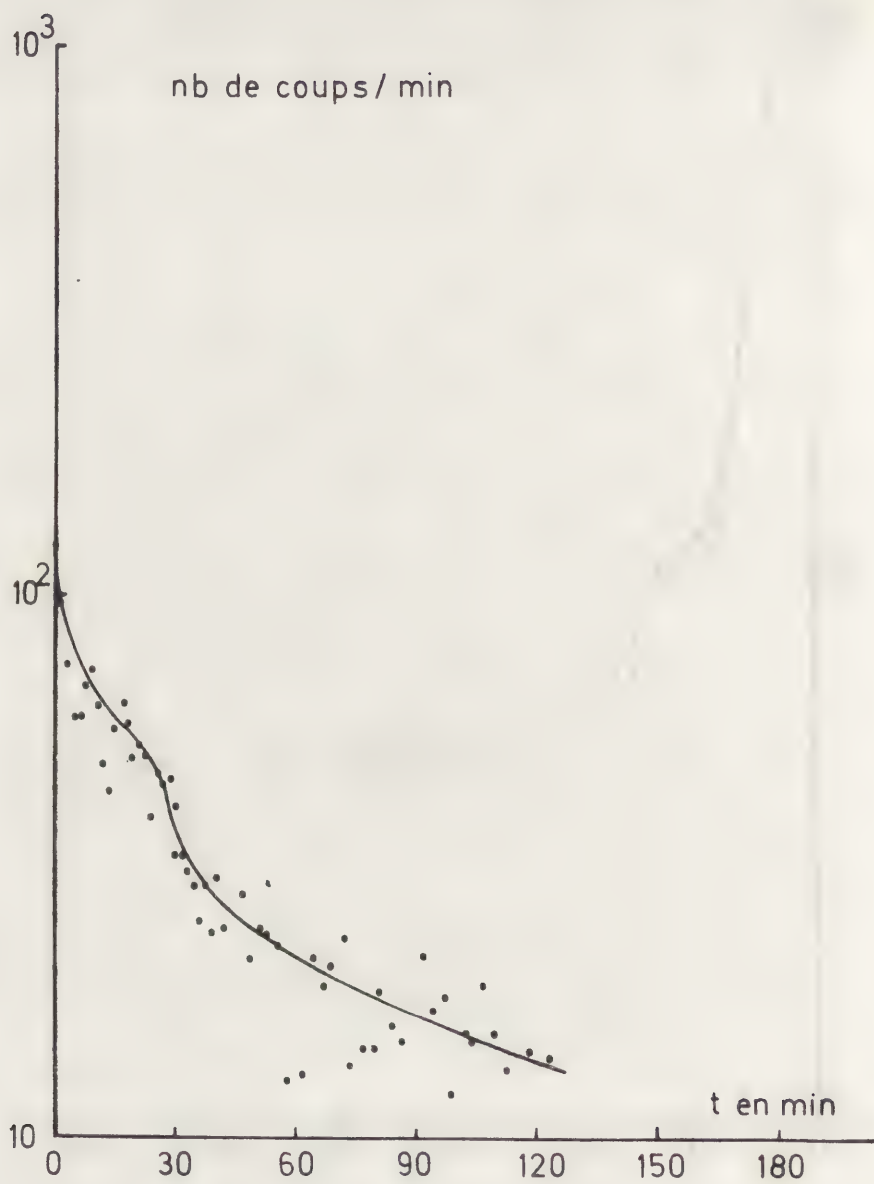


fig. 2 Ethanol : 0,3 cc au tampon



fig. 3 Isopropanol : 0,1 cc à la goutte

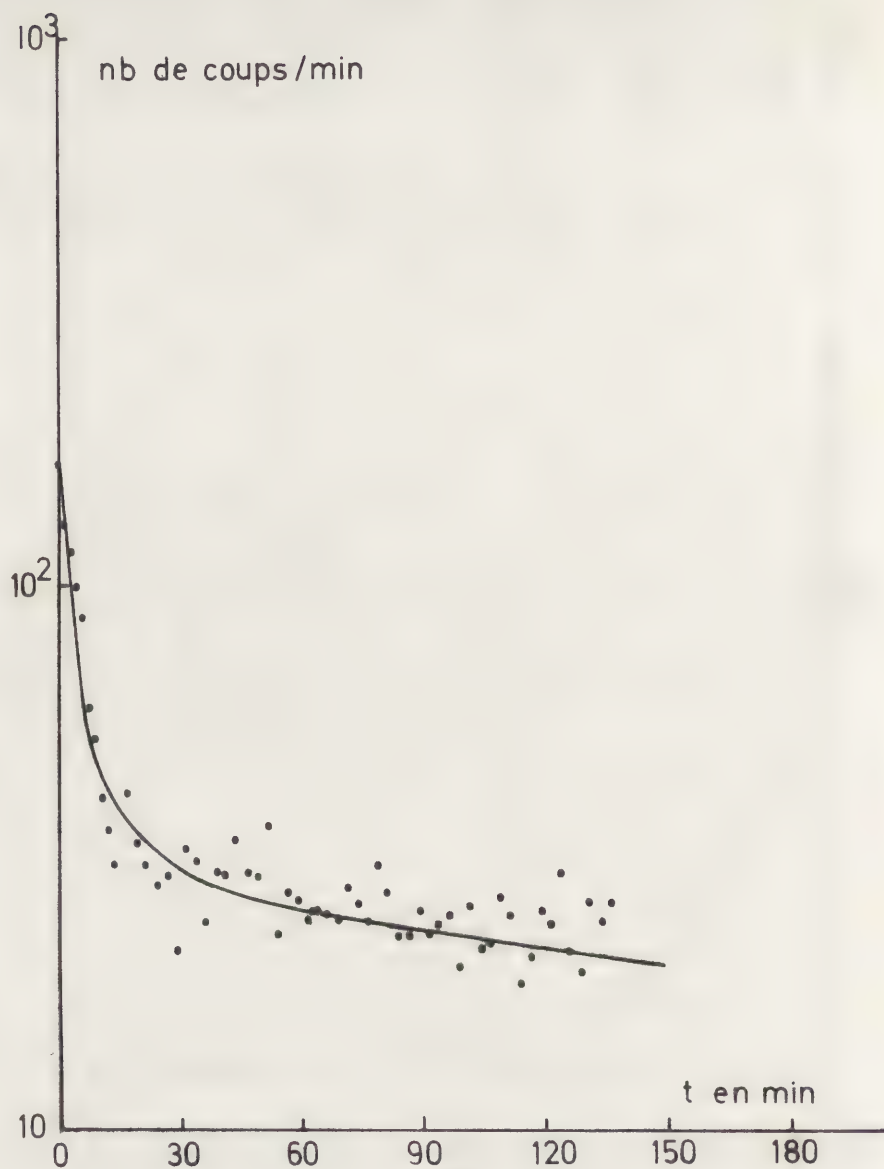


fig.4 Isopropanol : 0,3 cc au tampon



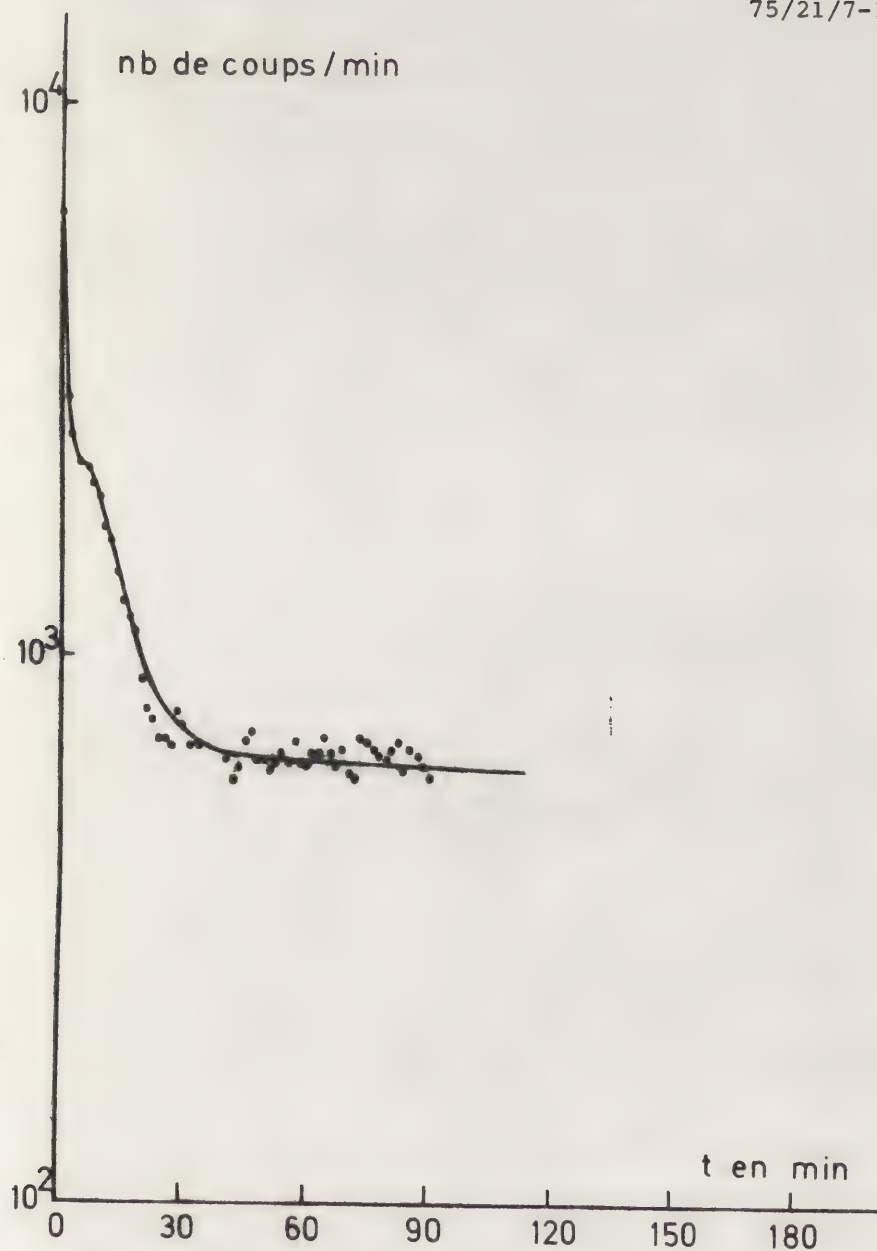


fig. 5 Méthanol : 0,1 cc à la goutte

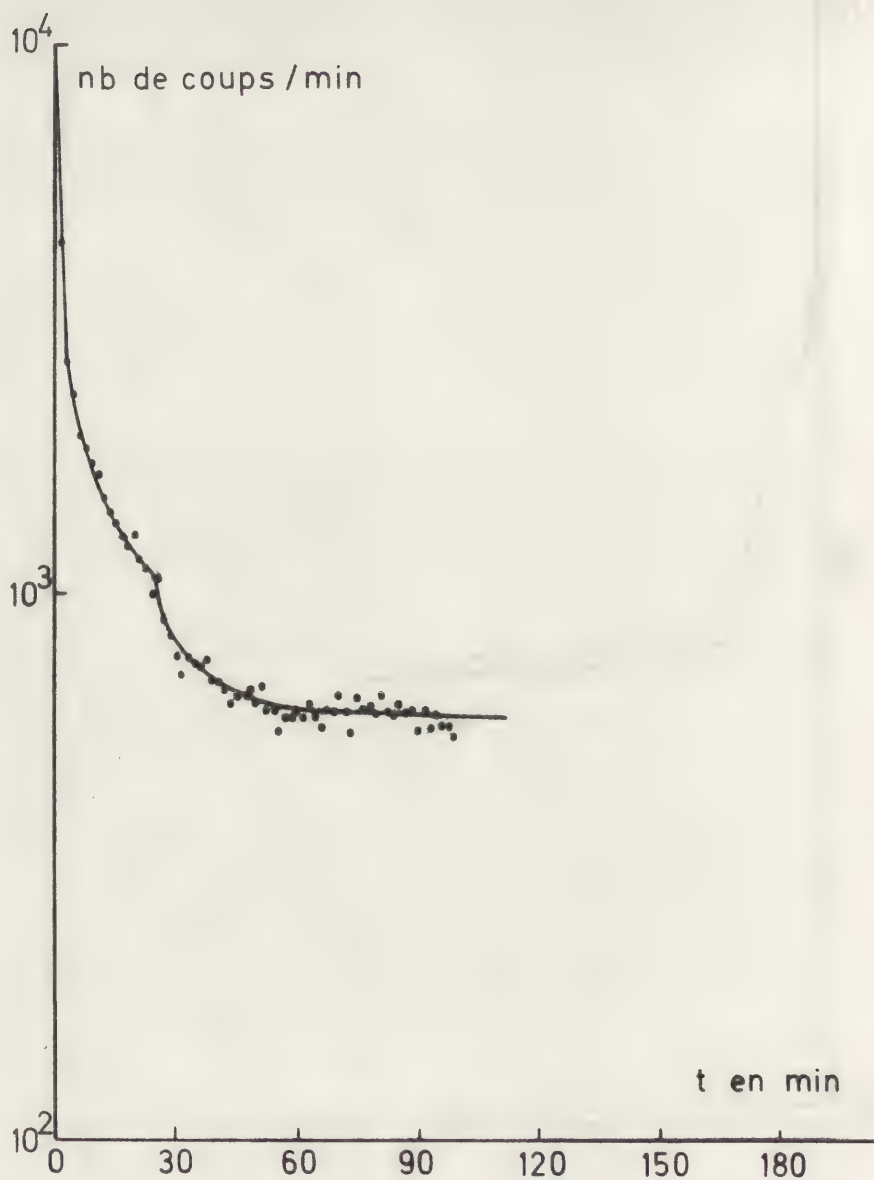


fig. 6 Méthanol : 0,3 cc au tampon

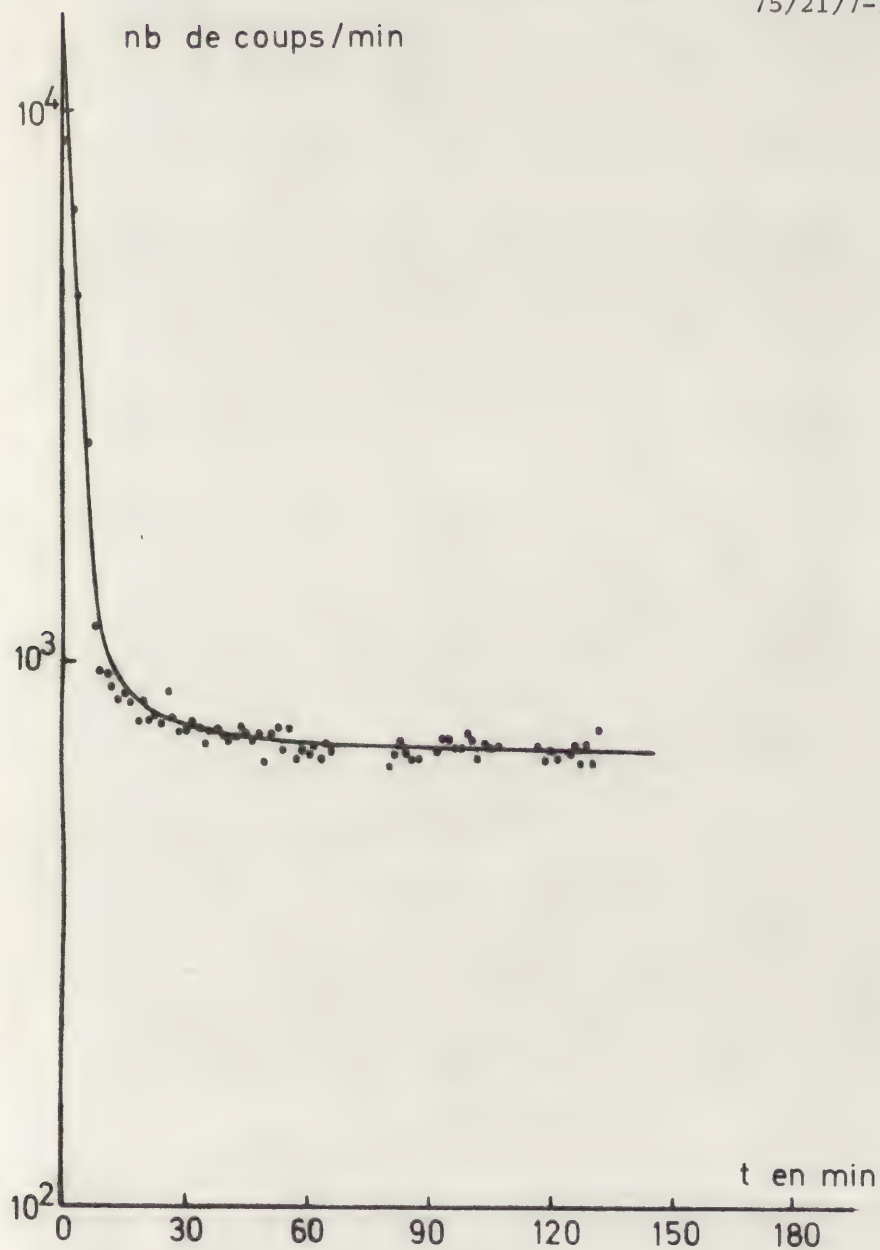


fig. 7 Acétone : 0,1 cc à la goutte

75/21/7-14

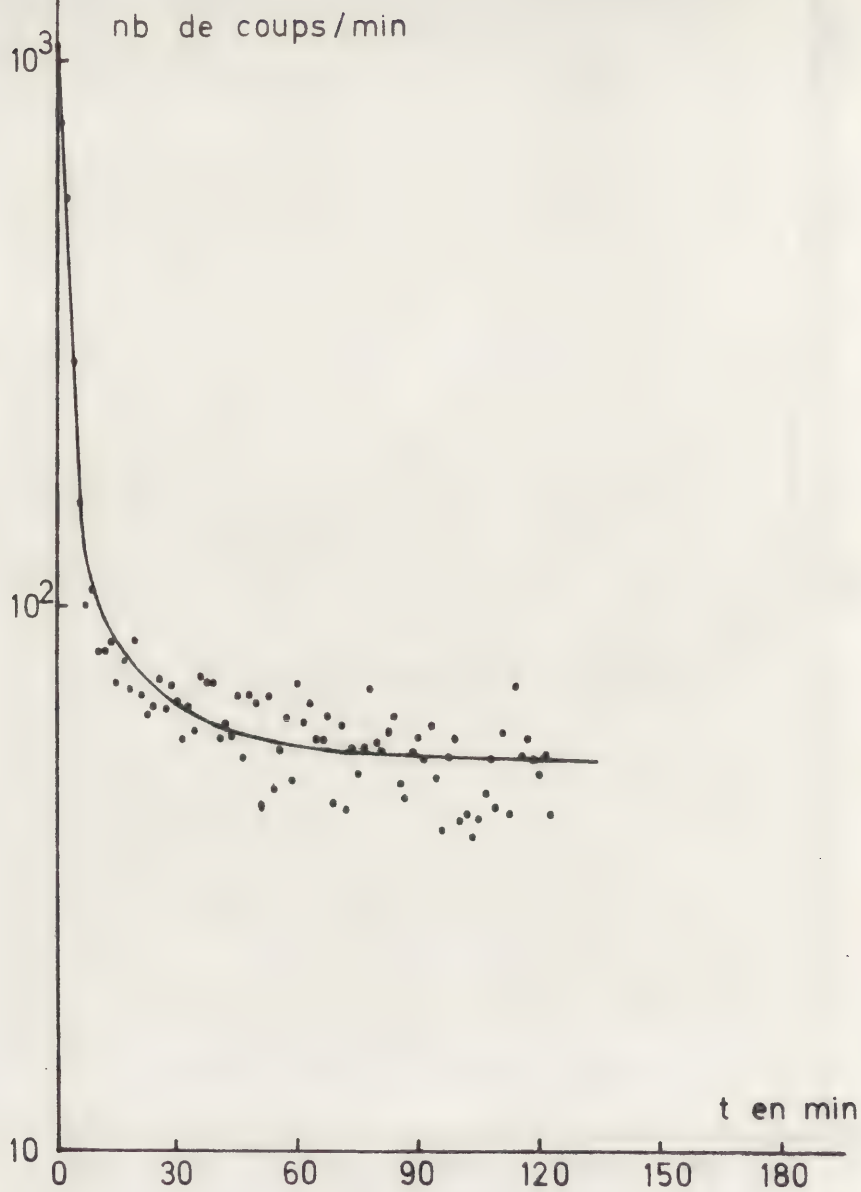


fig. 8 Acétone : 0,3 cc au tampon



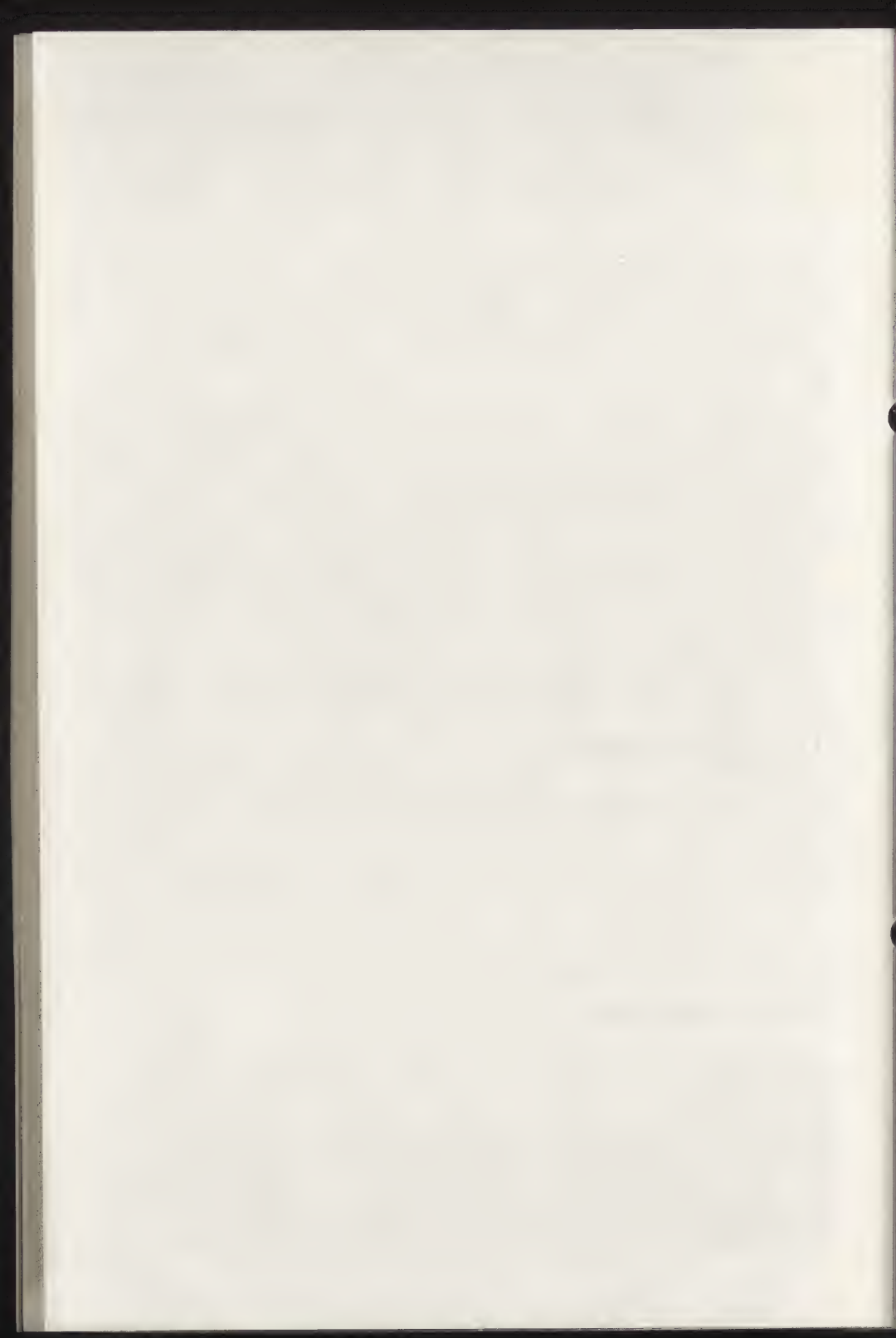
## Bibliographie

- 1) M. Dauchot-Dehon, Les effets des solvants sur les couches picturales, dans Bulletin de l'IRPA XIV 1973/1974.
- 2) A. P. Laurie, Restrainers and Solvents Used in Cleaning Old Varnish from Pictures, dans Studies in the Field of the Fine Arts, 4 n° 1, 1933, p. 34-35.
- 3) H. Ruhemann, Manuel de la conservation et de la restauration des tableaux, Paris, Office International des Musées, 1939, p. 128.
- 4) R. L. Feller, N. Stolow et E. H. Jones, On Picture Varnishes and their Solvents, Londres, The Press of Case Western Reserve University Cleveland, 1971, p. 45-111.
- 5) Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL appartenant au service de Chimie organique du Professeur J. Van Cakenberghe, Université du Hainaut, Mons.
- 6) R. E. Feller, N. Stolow et E. H. Jones, On Picture Varnishes and their Solvents, p. 184-189.
- 7) R. D. Evans, The Atomic Nucleus, New York, Mac Graw-Hill Book Company Inc, 1955, p. 627-628.
- 8) C. Marsden, Solvents guide, Londres, Cleaver-Hume Press Ltd, 1963.
- 9) P. Albert, L'Analyse par radio-activation, Paris, Gauthier-Villars et C°, 1965.
- 10) Evans, The Atomic Nucleus, p. 812-816.

## The Effects of Solvents on the Paintlayers

## 1. Alcohols and Acetone

The study of the effects of solvents during the varnish removal from paintings includes two steps : the observation of surface effects by means of the scanning electron microscope and the measure of solvent retention in the paintlayer with radioactive tracers. The test samples originate from a painting on canvas of 1895. The varnish removal is carried out following two techniques : with a drop and with a swab. The solvents are classified both according to their degree of strength and according to the length and percentage of retention.



STABILITÉ DES COULEURS UTILISÉES EN RESTAURATION  
PIGMENTS BLEUS

Bernard Calleda

Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques  
Château de Champs-sur-Marne  
77420 Champs-sur-Marne  
France

RÉSUMÉ - On a étudié la tenue au vieillissement (ultra violets et thermohygrométriques) de pigments bleus modernes les plus fréquemment utilisés en restauration (peintures de chevalet, peintures murales).

I - BUT DE L'ETUDE

La stabilité des pigments et médiums modernes (acryl, vinyl, tempera), utilisés en restauration est un facteur important de la durabilité du travail effectué.

A la demande de Restaurateurs, le L. R. M. H. a commencé une série d'études sur les produits existants sur le marché. Nous avons au préalable effectué une enquête auprès des utilisateurs afin de connaître les marques le plus fréquemment utilisées.

Une première étude dont nous présentons les résultats porte sur les "bleus". Nous avons testé 40 bleus différents provenant de 11 marques, ainsi que 12 couleurs à l'huile de 4 marques ; ces dernières pouvant servir d'éléments de comparaison entre le vieillissement des couleurs à l'huile et celui des médiums modernes.

II - PRINCIPES DES ESSAIS

Le vieillissement des couleurs a été effectué dans une enceinte à essais climatiques Karl-Weiss munie de 6 tubes

75/21/8-2

Sylvania/Lifeline type F 20 T 12/CW lumière froide blanche, et de 2 tubes Sylvania type F 20 T 12/BLB lumière noire bleue.

La stabilité des pigments et de leur médium est liée à différents paramètres :

- Action de la lumière et surtout des U.V.
- Action des variations de température et de l'humidité relative.
- Action possible du support.

Afin de connaître le paramètre intervenant pour chacune des couleurs testées, nous avons mené l'étude en deux temps :

1) Action de la lumière

Nous avons réalisé des éprouvettes sur des lames de verre, ce qui permet d'éliminer l'action du support. Ces éprouvettes ont été placées dans l'enceinte à une température constante de 20° C et une humidité relative de 55 %, et soumises pendant 400 heures à la lumière des tubes fluo et U.V.

2) Action de la température et des variations de l'humidité relative

a) Le support est un gesso

Les couleurs ont été posées sur un gesso (plâtre + colle animale).

b) Le support est de la chaux

Afin d'étudier l'influence possible de la chaux sur les pigments, au cas où ceux-ci serviraient en restauration de peintures murales, nous avons réalisé une série d'éprouvettes sur chaux éteinte, préparée suivant la technique des restaurateurs.



Les éprouvettes placées dans l'enceinte ont subi 40 cycles se décomposant comme suit :

- 6 heures : température 3° C  
humidité relative : 90 %
- 6 heures : température 40° C  
humidité relative : 12 %

La variation de 3° C à 40° C provoquant une condensation (humidité relative 100 % pendant un quart d'heure).

Ces cycles sont enregistrés, ce qui permet de suivre la régularité des essais.

Toutes les éprouvettes ont été réalisées en partant du produit tel qu'il se présente dans le tube ou le pot, sans aucune adjonction de médium ni dilution. Ceci afin d'éliminer la multiplication des paramètres. Cette méthode présente toutefois l'inconvénient, dans le cas de couleurs très foncées, de mal distinguer les variations de teinte. De nouveaux essais sur ces couleurs diluées seront nécessaires.

Les repérages des couleurs sont fait au Code Munsel et les variations comparées avec des éprouvettes témoin.

### III - RESULTATS

Les résultats exposés dans les tableaux suivants ne peuvent être que comparatifs. Le but de l'étude est de définir les couleurs les plus stables et donc les meilleures marques de produits.

Il ne nous paraît absolument pas possible d'affirmer qu'un produit sera stable 5 ans ou 10 ans, le vieillissement accéléré n'étant à notre avis qu'une technique de comparaison.

OBSERVATIONS - D'après les tableaux de résultats, nous pouvons constater que certaines couleurs varient :

75/21/8-4

- En intensité chromatique : Rowney Monestial  
7,5 PB 2,5/8 .... 7,5 PB 2,5/6 (Tableau N° 3)
- En valeur : Windson et Newton Manganèse  
2,5 PB 4/10 .... 2,5 PB 3/10 (Tableau N° 1)
- En valeur et en intensité chromatique  
Rowney Tempera Cobalt  
5 PB 3/6 .... 5 PB 4/9 (Tableau N° 4)

Dans certains cas, la variation a même lieu sur la teinte :

Rowney Tempera Ceruleum  
2,5 PB 4/10 ..... 10 B 5/8

Nous nous trouvons dans ce cas précis devant une couleur totalement instable : en teinte, en intensité et en valeur.

Nous pouvons également remarquer que certaines couleurs instables aux U.V. sont par contre stables aux variations de température et d'humidité relative :  
exemple : Rowney acrylique (Tableau N° 5)

#### IV - CONCLUSION

Les résultats de vieillissement sur un support de chaux n'étant pas encore définitifs à ce jour, les conclusions tirées de cette étude ne peuvent avoir qu'un caractère provisoire.

Il faut noter que toutes les couleurs testées sont données comme stables par les fabricants. Seules les couleurs acryliques de chez Liquitex et de chez Grumbacher (Hyplar) sont toutes restées parfaitement stables aux différents tests. Il faut ajouter la bonne qualité de la gouache acrylique de chez Rowney où seule une couleur a viré aux variations de température : le Monestial.

Les conclusions définitives tenant compte du support  
"chaux" seront communiquées pendant le Congrès.

Ces études ne constituent que le début d'un programme  
général concernant tous les produits utilisés en restauration.

Les recherches seront poursuivies, lors de nos prochains  
travaux, sur d'autres gammes de couleurs.

-----

PRODUIT	COULEUR	REF. CODE MUNSELL	VIEILLISSEMENT U. V.			Vieillis- sement to et % Hr Gesso
			100 h	200 h	400 h	
REMBRANDT	Outremer f	x				Devient mat
	Indigo					
	Ceruleum	2,5 PB 4/8	2,5 PB 3,5/8			10PB 2,5/4
	Bleu Rembrandt	5PB 2,5/6				
WINDSOR ET NEWTON	Outremer f	x				
	Cobalt f	x				
	Ceruleum	10 B 4/8	2,5PB 4/8			2,5PB 3/10
	Manganèse	2,5PB 4/10				
LEFRANC BOURGEOIS	Outremer C	x				
	Cobalt	x				
	Ceruleum	2,5PB 4/8	2,5PB 3,5/8			
	Outremer F					plus clair
ROWNEY	Cobalt	x				plus violet
	Monestial					plus violet
	Bleu Rowney					

(x) : Pas de variation observée



75/21/8-7

PRODUIT	COULEUR	REF. CODE MUNSELL	VIEILLISSEMENT U. V.			Vieillisse- ment tv et % Hr Gesso
			100 h	200 h	400 h	
PELIKAN PLAKA	Bleu foncé	7, 5PB 2, 5/10			7, 5 PB 2, 5/8	
	Bleu	x				
	Bleu clair	x				
	Bleu Turquoise					craquelé
TAMMA PLAKA	Bleu 1	7, 5PB 3/14	7, 5PB 3/12			7, 5PB 3/13
	Bleu clair	7, 5PB 5/14	7, 5PB 4/12			
	Bleu lumière	5PB 3/6	5PB 2, 75/6			5PB 3/8

PRODUIT	COULEUR	REF. CODE MUNSELL	VIEILLISSEMENT U. V.			Vieillisse- ment to et Hr Gesso
			100 h	200 h	400 h	
PEBEO LIGHT	Outremer f					) Début de
	Cobalt	5 PB 3/10		5 PB 3/9		) virage de
	Ceruleum	2,5PB 4/10		2,5PB 4/9		) la teinte
ROWNEY						) 40e cycle
	Outremer	x				
	Cobalt	x				
	Ceruleum	x				
LINEL 777	Monestial	7,5PB 2,5/8				7,5PB 2,5/6
	Outremer	x				
	Cobalt	x				
	Bleu d'Orient	10 B 4/10		10B 4,5/8		
(x) : Pas de variation observée	Bleu de Prusse	7,5PB 2,5/6		7,5PB 2,5/5		7,5PB 2,5/5







# ÉTUDE HISTORIQUE DES VERNIS à TABLEAUX D'APRÈS LES TEXTES FRANÇAIS DE 1620 à 1803

G. E-Mâle avec la collaboration de D. Pignerol

Service de la Restauration des Peintures  
Palais du Louvre  
Paris 1  
France

Au congrès de l'Icom 1972 de Madrid, le Coordinateur du groupe des vernis, le regretté T. Rousseau avait dans sa communication, évoqué le travail de recherches à entreprendre dans le domaine des vernis. Il souhaitait que l'on établisse une liste de textes connus des 200 dernières années, répartis dans les grandes bibliothèques du monde, que l'on étudie les nombreuses formules du passé.

En tant que membre de ce même groupe des vernis, j'ai voulu, pour la partie française répondre à ce vœu. J'ai chargé Mme Pignerol, collaboratrice du Service, de dépouiller systématiquement les ouvrages écrits en français aux 17 et 18e siècles, en relevant ce qui avait trait au vernis.

- Ces recherches ont amené à retenir 48 livres (liste jointe) comprenant la grande Encyclopédie et l'Encyclopédie méthodique (volume consacré aux Beaux-Arts) ; ces deux ouvrages donnant un état des connaissances acquises au 18e siècle.

Notre esprit moderne aurait tendance à partager les auteurs de ces ouvrages en catégories : les artistes ou artisans (l'utilisation du vernis était très étendue à d'autres domaines que la peinture) - les historiens- les Scientifiques ou Medecins (Nombreux étaient les membres de l'Académie royale des Sciences) les Epiciers-apothicaires ou les Epiciers - Droquistes qui vendaient les vernis qu'ils fabriquaient.

Le Choix des textes a été déterminé par leur intérêt et les éléments nouveaux apportés sur les ouvrages précédents : beaucoup d'auteurs de contentent des formules déjà citées.

- les dates limites choisies 1620-1803 l'ont été en fonctions de deux écrits très importants qui servent de jalons :

En 1620 le manuscrit de Turquet de Mayerne (1573-1655) (n°1)  
 Ce médecin célèbre, appelé par Charles 1<sup>er</sup> en Angleterre, se passionna pour la technique des peintres de son temps tel Rubens, Van Dyck dont il fut l'ami - Il a pris des notes sur ce qu'il a appris d'eux, de façon souvent anecdotique, parfois précise, parfois confuse, toujours intéressante.

On trouve chez Mayerne la première tentative de description méthodique formulant des recettes des vernis utilisés à son époque ainsi que son appréciation personnelle sur leurs qualités, lorsqu'il les a expérimentés lui-même. Avant Mayerne mais encore jusqu'au début du 19<sup>e</sup> environ, la connaissance des vernis était toute empirique. Il s'agissait à l'origine de formules transmises par tradition orale; les artistes fabriquaient leurs vernis eux-mêmes, auxquels ils demandaient certaines qualités précises, ou bien ils les achetaient chez des épiciers-droguistes qui gardaient jalousement le secret de leurs formules puisqu'ils en étaient vendeurs. Deux des ouvrages consultés portent ce titre :

"Secrets concernant les arts et les métiers" ou (n°23)

"Recueil de secrets à l'usage des artistes" (n°40) -

En 1803 : Tingry = traits théorique et pratique sur l'art  
 an XI de faire et d'appliquer les vernis (n°46)

P.F. Tingry, professeur de chimie et d'histoire naturelle membre de diverses sociétés de Sciences et d'Art et de l'Académie de Genève, a fait dans son ouvrage une synthèse et une critique de ce qui a été écrit au 18<sup>e</sup> siècle et annonce ce que sera la recherche chimique du 19<sup>e</sup> siècle.

Il est important de préciser qu'il s'agit ici d'une étude historique et non pas d'une étude critique des matériaux menée par un chimiste.

Il n'est pas possible dans un texte aussi succinct de faire une analyse même rapide des textes retenus, mais seulement une synthèse et d'en tirer des conclusions. Au préalable disons que ces textes apportent surtout :

1) Une énumération de formules diverses qui ne nous permettent pas d'établir une correspondance entre les termes employés à l'époque qui nous intéresse et ceux utilisés de nos jours.

C'est avec le 19<sup>e</sup> siècle que les progrès de la recherche scientifique et technique aideront à avoir une connaissance de plus en plus exacte des propriétés des vernis. C'est seulement avec le 20<sup>e</sup> siècle que des études systématiques seront faites. La 1<sup>ère</sup> fabrique industrielle française de vernis remonte, semble-t-il, à 1820.

2) Une distinction imprécise dans les vernis à usages divers : (instruments de musique, carrosses, meubles... Avant le milieu du 18<sup>e</sup> siècle le vernis à tableau n'est

souvent qu'une application particulière dans une étude générale sur les vernis.

3) Une distinction imprécise dans les vernis à tableaux entre vernis à peindre, à retoucher, final, sauf chez de rares auteurs.

Disons qu'il règne une grande imprécision dans les termes

L'étude de ces textes nous permet cependant de tracer quelques grandes lignes.

### Les propriétés et les qualités exigées d'un vernis à tableaux

sont déjà formulées par Mayerne en 1620.

Ce sont : - la transparence et l'absence de coloration

- la stabilité dans cette transparence et absence de coloration

- la possibilité d'être enlevé aisément appelée "réversibilité" de nos jours.

Ces qualités montrent qu'il s'agit d'un vernis final

- en 1776 Watin (n°37) réclame aussi la stabilité et la possibilité aisée d'enlèvement.

- en 1796 Mérimée (n°44) en exposant un nouveau procédé de restauration, demande la possibilité d'enlever facilement le vernis.

Il est plusieurs fois question dans ces textes d'une couche protectrice provisoire de blanc d'oeuf que les peintres passaient sur leurs tableaux avant le vernissage final.

- En 1757 - l'anonyme belge dans sa recette ajoute du sucre candi (n°23)

- en 1803 Tingry fait de même (n°46)

Cette adjonction de sucre agit comme une plastification, à cause de son hygroscopicité et on peut penser qu'il permet d'enlever plus aisément cette couche de blanc d'oeuf, qui autrement devient excessivement dure et difficile à supprimer.

L'expérience avait aussi appris aux peintres que leur vernis final jaunissait et qu'il devait pouvoir être renouvelé sans difficulté. Autant d'éléments montrant que l'empirisme avait fait sentir confusément l'exigence de la réversibilité. Nous voyons apparaître une ébauche du respect des deux grandes lois de la restauration moderne : la stabilité et la réversibilité.

La siccativité des vernis semble avoir été un souci constant à travers de nombreuses recettes et acquise par l'adjonction de produits divers. Certains sont des éléments surs de siccativité tels le plomb (entrant dans la composition de la litharge, du minium, du carbonate de plomb...) le manqanèse présent à l'état de traces dans de nombreuses substances, le soleil (par ses rayons ultra-violet) et le chauffage (cuisson des huiles...) D'autres éléments



ont un rôle siccatif nul (verre pilé, pierre ponce, ou faible (chaux éteinte, poudre d'os de pieds de mouton...)

Manque de distinction entre les différents types de résine entrant dans la composition du vernis

Il règne une extrême confusion jusqu'à la fin du 18<sup>e</sup> siècle dans la définition des termes entre : Gommes - Baumes - Résines qui n'ont pas toujours le même sens suivant la composition des vernis. On peut essayer de résumer et clarifier les explications imprécises en disant que : les substances peuvent être toutes les trois des sucres végétaux en partie oléagineux, en partie huileux, provenant de certains arbres par suintement à des stades différents d'écoulement. On les tire aussi de certains bois par le moyen de "l'esprit de vin". On pourrait, toujours d'après ces auteurs, définir ainsi ces 3 termes

les gommes : seraient solubles dans l'eau, soit à chaud, soit à froid

les baumes : seraient des résines au stade onctueux

les résines : seraient solubles dans l'esprit de vin" ou "alcool" et dans les huiles

Le terme résine proprement dit serait réservé aux substances sèches et "concrètes" qui entrent dans la composition des vernis. :

Térébenthine, mastic, sandaraque, copal, ambre...  
leur origine minérale, végétale, fossile ou fossilisés varie parfois suivant les auteurs.

Le bitume lui-même, ou asphalte du nom du lac Asphaltique (Mer Morte) est mentionné dans un texte de Pomé (n°8) en 1694 et certains, tel Watin ne semblent pas avoir vu la différence avec les résines.

Le nom des résines n'était pas fixe : elles le prenaient, non pas des lieux de production mais des pays où existaient des comptoirs de vente. Noms qui se sont modifiés pour la même résine lors qu'il y a eu déplacement des comptoirs ; d'autre part des résines ont été remplacées par des gommes qui ont pris leur nom, lorsqu'il y a eu des problèmes d'importation ; d'où la difficulté extrême de définir les résines aux époques où nous les étudions.

Cependant, il se dégage de ces textes assez confus, que seule la résine "mastic" semble avoir été bien connue de tous dès le milieu du 18<sup>e</sup> siècle et sa définition est comparable d'un auteur à l'autre.

La grande Encyclopédie (N°8) la décrit ainsi :

"Gomme résineuse découlant par incision du lentisque des îles de l'Archipel ionien. Il faut choisir le mastic en grosses larmes, blanc, pâle ou citrin, net, transparent, sec, fragile, odorant, croquant".



Il est intéressant de noter que la résine dammar n'est citée dans aucun de ces textes, ce qui confirme ce que l'on savait déjà, c'est à dire que son usage date du 19e siècle.

### Essai de classification des vernis

La classification par type de résine utilisée était impossible, étant donné leur diversité et la confusion dans les termes, à laquelle nous avons déjà fait allusion. Cette classification est moderne ; c'est la seule actuellement acceptée par la normalisation française et internationale, elle n'a été possible que grâce aux progrès de la chimie, qui a permis une étude scientifique des constituants.

La classification par l'utilisation, c'est à dire en vernis à peindre, vernis à retoucher et vernis final était également impossible, car rares sont les auteurs faisant une distinction entre ces trois catégories. C'est une classification utilisée par les artistes et les fabricants de nos jours mais moins scientifique que celle par type de résine.

Le vernis à peindre et le vernis final n'ont été distingués l'un de l'autre qu'en 1776 par Watin (n°37) en 1779 par le Pileur d'Apligny (n°39) et en 1803 par Tingry (n°46)

Le vernis à retoucher ou à isoler a été recommandé par Dudy (n°20) en 1752 mais sans qu'il donne aucune formule.

Des examens de prélèvements faits sur un tableau de Dudy, Hallali au sanglier, par le Laboratoire de recherche des Musées de France, ont permis de vérifier l'utilisation de ce vernis isolant.

L'étude de l'ensemble des textes consultés, nous a amenée à retenir une classification des vernis en trois catégories, en fonction du solvant utilisé.

- l'alcool ou "esprit de vin" ou "alcool"
- les huiles essentielles ou "essences"
- les huiles grasses.

Cette classification est la seule possible à cette époque. C'est la plus ancienne, celle utilisée par les artistes et aussi par les épiciers-droguistes qui fabriquaient les vernis. Elle correspond bien à notre objet, qui est une étude historique, et de plus à la première classification méthodique que l'on trouve, chez Tingry (n°46) en 1803 - Ce dernier en retenait même cinq catégories (dont deux secondaires)

Nous distinguons donc :

- les vernis clairs à l'esprit de vin "ou "alcool" des 17e et 18e siècles sont les vernis modernes à l'alcool, composés en général d'une résine dissoute dans l'alcool avec des adjonctions diverses selon les nombreuses recettes. Certains considéraient ces vernis, comme impropres à l'art de la peinture, mais réservés aux boiseries, ins-

truments de musique...Il est de nos jours utilisé très dilué comme vernis à isoler ou à retoucher.

Les vernis aux "huiles essentielles ou essences" des 17e et 18e siècles sont les vernis maigres à l'essence de térébenthine des 19e et 20 siècles. Ils étaient en général composés d'essence ou "huile" de térébenthine de Venise ou d'essence de lavande ou "huile d'aspic" dans lesquels étaient dissoutes à chaud, les résines demi-dures ou tendres, les bitumes et même l'ambre, résine dure prétraitée. Ils sont parfois mixtes, c'est à dire comportent un peu d'huile mêlée à l'essence.

Les vernis gras à l'huile ont été surtout utilisés par les anciens, à la fois, semble-t-il, comme vernis à peindre et vernis final. Ils étaient constitués le plus souvent d'huiles grasses (lin, œuf, noix, chanvre, olive cuite...) siccatives ou rendues siccatives de diverses manières) et de résines dures dissoutes à chaud : copal, ambre...

La conclusion importante à tirer de ces formules diverses, citées par nos auteurs, est qu'il se dégage une constance d'emploi du vernis composé de résine mastic dissoute dans l'essence de térébenthine avec divers adjuvants variables suivant les recettes. Nos auteurs ont apprécié le caractère aisément renouvelable de ce matériau.

Cette communication n'est que la synthèse rapide d'une étude importante qui a permis d'établir, à la fois, une bibliographie critique et un essai de définition des termes. Notre prochain objectif devrait être l'analyse scientifique des procédés anciens. J'émetts en terminant le vœu que dans d'autres pays la même étude se fasse et que le matériel bibliographique, linguistique et scientifique ainsi rassemblé, soit publié avec une étude critique comparative.

Liste des ouvrages consultés: (B.N.= Bibliothèque Nationale de Paris.

- 1-MAYERNE Theodore TURQUET de                      Bibl. du Louvre 2 HR77  
Manuscrit de MAYERNE  
1620 Londres - British Museum, fonds Sloane N° 2052  
Edité par M. Faidutti et C. Versini chez Audin à Lyon.
  
- 2-LA HIRE Philippe                                      B.N. R. 3784  
Traité de la pratique de la Peinture  
Dans Mémoires de l'Académie Royale des Sciences T.IX  
1666-1699 - Publié en 1730, à Paris, par la Compagnie  
des Libraires.
  
- 3- FELIBIEN André                                      B.N. Res. V.1430  
Des principes de l'Architecture, de la Sculpture, de  
la peinture et des autres Arts qui en dépendent avec  
un dictionnaire des termes propres à chacun de ces  
Arts. - 1676, à Paris, chez J.B. Goignard.
  
- 4- LA FONTAINE (Ingénieur du Roy)                      B.N. V. 29366  
L'Académie de Peinture nouvellement mise au jour pour  
instruire la jeunesse à bien peindre en huile et en  
mignature - 1679, à Paris, Chez J.B. Loyson.
  
- 5- LEMERY Nicolas                                      B.N. Te 153 1A  
Cours de Chymie - 1681, à Paris, chez l'auteur.
  
- 6- DE PILES Roger                                      B.N. V. 23920  
Elemens de Peinture Pratique - 1684 -Paris  
Nouvelle édition entièrement refondue et augmentée con-  
sidérablement par Charles-Antoine Jombert, Amsterdam,  
Leipzig, Paris, 1776.
  
- 7- D'EMERY (Nicolas LEMERY)                      B.N.Z.53385  
Nouveau Recueil de Curiositez - 1685, Paris
  
- 8- POMET Pierre                                      B.N. 4° Te138/98A  
Marchand-Epicier-Droguiste  
Histoire Générale des Drogues Simples et Composées  
à Paris, Chez Etienne Ganeau et Louis Etienne Ganeau  
fils.  
1694-1735 nouvelle édition augmentée par le Sieur  
Pomet Fils.
  
- 9- LEMERY Nicolas                                      B.N. 4° Te138/102  
Traité Universel des Drogues Simples  
1698, à Paris, chez Laurent d'Houry
  
- 10-DUPUY DU GREZ Maître Bernard                      B.N. V. 10320  
Traité sur la Peinture  
1699, Toulouse, imprimerie Vve J. Pech et A. Pech.
  
- 11-GEOFFROY le Jeune                                      B.N. R. 3795  
Sur les Huiles Essentielles des Plantes et particuliè-  
rement sur les différentes couleurs qu'elles prennent  
par différents mélanges. Dans mémoires de l'Académie  
Royale des Sciences 1707  
Publié en 1708, à Paris chez Jean Boudot, imprimeur



ordinaire du Roy et de l'Académie des Sciences.

- 12-GEOFFROY le Cadet B.N. R.3803  
Observations sur l'Huile d'Aspic et sur son choix  
Dans Mémoires de l'Académie des Sciences 1715  
publié en 1718, à Paris, de l'Imprimerie Royale
  
- 13-GEOFFROY le Cadet B.N. R.3810  
Observations sur les Huiles Essentielles et sur les  
différentes manières de les extraire et de les rectifier  
Dans Mémoires de l'Académie des Sciences 1721.  
publié en 1723, à Paris, de l'Imprimerie Royale
  
- 14-BUONANNI Filippo (Jésuite) B.N. V.23648  
Traité des Vernis - 1723, à Paris, chez Laurent d'Houry
  
- 15-CORNEILLE Thomas B.N. X.590-591  
Dictionnaire des Arts et des Sciences  
1732, à Paris, Nouvelle Edition revue et augmentée par  
Fontenelle Chez J.B. Coignard père.
  
- 16-BOURDELIN B.N. R. 3834  
Sur le Succin - Dans Mémoires de l'Académie des  
Sciences 1742 - publié en 1754, de l'Imprimerie Royale
  
- 17-MACQUER Pierre-Joseph B.N. R.55000  
Docteur Régent de la Faculté de Médecine de Paris et de  
l'Académie Royale des Sciences - Elémens de Chymie  
Théorique - 1749, à Paris, chez Jean-Thomas Hérissant
  
- 18-GRANDE ENCYCLOPEDIE Bibl. du Louvre  
vers 1750
  
- 19-MACQUER Pierre-Joseph B.N. R.55002-55003  
Elémens de Chymie Pratique  
1751, à Paris, chez Jean-Thomas Hérissant
  
- 20-ODRY Jean-Baptiste B.N. V.11943  
Discours sur la Pratique de la Peinture  
2 décembre 1752 - Dans le Cabinet de l'Amateur (1861-1863  
p. 107 à 117
  
- 21-HOFFMANN Friedrich B.N. R.38682-38683  
Observations Physiques et Chimiques  
1754, à Paris, Chez Briasson
  
- 22-CAYLUS M. le Comte de Bibl. du Louvre  
I H 405  
de l'Académie des Belles-lettres  
et M. Majault  
Docteur de la Faculté de Médecine en l'Université de  
Paris, & ancien Médecin des Armées du Roi  
Mémoire sur la Peinture à l'Encaustique et sur la  
Peinture à la cire 1755, à Genève et se vend à Paris  
chez Pissot libraire.
  
- 23-ANONYME B.N. V.25922-25923  
Secrets concernant les Arts et les Métiers  
1757, à Bruxelles par la Compagnie



- 24- PERNETY Dom Antoine-Joseph      Bibl. du Louvre 2D942  
Dictionnaire Portatif de Peinture, Sculpture et Gravure  
avec un Traité Pratique des différentes manières de  
Peindre - 1757, à Paris, chez Bauche  
- 1972, Genève, Minkoff reprint
- 25-HENCKEL      B.N. S.5324  
Pyritologie  
1760, à Paris
- 26-VALMONT de BOMARE Jacques-Christophe      B.N. S.11203 à  
Dictionnaire Raisonné et Universel      S.11207 (5vol.)  
d'Histoire Naturelle - 1764, Paris, chez Didot le Jeune
- 27-DEMACHY Jacques-François      B.N. R.33371-  
Instituts de Chymie      33372  
1766 à Paris, chez Lottin le jeune
- 28-MACQUER Pierre-Joseph      B.N. R.17178  
Dictionnaire de Chymie      R.17179  
1766, à Paris chez Lacombe
- 29-MACQUER Philippe      B.N. V.25833-V.  
Dictionnaire Portatif des Arts et      25834  
Métiers - 1766, à Paris, Chez Lacombe
- 30-DEMACHY Jacques-François      B.N. R.42442  
Procédés Chymiques rangés méthodiquement et définis  
1769, à Paris, chez Lottin
- 31-ANONYME (DE LORMOIS)      B.N. V.25662  
Le Vernisseur Parfait ou Manuel du Vernisseur  
1771, à Paris, chez C.A. Jombert
- 32-MACQUER Philippe      B.N. V.25910 à  
Dictionnaire Raisonné et Universel des      25913 (4 vol.)  
Arts et Métiers - 1773, à Paris,  
revu et mis en ordre par Jaubert
- 33-MAUCLERC (Marchand-Epicier)      B.N. V.23649  
Traité des Couleurs et Vernis  
1773, à Paris, chez Ruault
- 34-ROUELLE Hilaire Marin      B.N. R.49565  
Tableau de l'Analyse Chimique  
1774, à Paris, imprimerie Vincent
- 35-DEMACHY Jacques-François      B.N. R.42443  
Recueil de Dissertations physico-chimiques  
1774, Amsterdam et Paris
- 36-MONTPETIT Armand-Vincent de      Arch. du Louvre P. 19  
B.N. Vp5818  
Bibl. des Beaux Arts n° 237  
Mémoires sur le nettoyage des tableaux peints à l'huile  
et leur conservation à la postérité sans altération  
1775 - Paris.
- 37-WATIN      Bibl. du Louvre  
Peintre, Doreur, Vernisseur,      2H1525

- Marchand de couleurs, dorures et vernis  
l'art du peintre, Doreur, Vernisseur  
1776, à Paris, chez Durand neveu et chez l'Auteur
- 38-BERTHOLLET Claude-Louis Comte B.N. R.3874  
Mémoire sur la combinaison des Huiles avec les Terres,  
l'Alkali volatil et les substances métalliques  
Dans Mémoires de Mathématique et de Physique tirés  
des registres de l'Académie Royale des Sciences.  
LQ le 15 fév. 1778, relQ le 3 août 1780.
- 39-LE PILEUR D'APLIGNY Bibl. du Louvre 1H396  
Traité des Couleurs Matérielles, et B.N. V.25664  
de la manière de colorer, relativement aux différents  
Arts et Métiers.  
1779, à Paris, chez Saugrain & Lamy et Barrois aîné
- 40-BUCH'OZ P. Jos Bibl. du Louvre  
Recueil des secrets à l'usage Laboratoire n°31  
des Artistes - 1782, à Paris.
- 41-LAIRESSE Gérard de (1640-1711) Bibl. du Louvre 2H2046  
1972, Genève, Minkoff reprint (2 vol.)  
le Grand Livre des Peintres  
1787, à Paris, à l'Hotel de Thou rue des Poitevins.
- 42-Anonyme - M.P.R. De C...C B.N. V.24070  
Attribué par la B.N. à Paul-Romain CHAPERON  
Traité de la Peinture au pastel  
1788, Paris, Defer de Maisonneuve
- 43-ENCYCLOPEDIE METHODIQUE B.N. Z.8477 (T33)  
Beaux-Arts, Tome deuxième  
Dictionnaire Pratique des Beaux Arts, p.429 à 804  
1791, à Paris, chez Panckouke, libraire hôtel de Thou,  
rue des Poitevins.
- 44-MERIME J.F.L. Arch. du Louvre P.19  
Rapport fait au Ministre de l'Intérieur sur un nouveau  
procédé de restauration de tableaux découvert par le  
Cn. LE ROY médecin à Dunkerque. -1796, Fluvices en V
- 45-VOIART Jacques-Philippe B.N. V.24963  
Entretien sur la Théorie de la Peinture  
(Vers 1800), Paris, chez Aubry (S.D.)
- 46-TINGRY - Professeur de Chimie et d'Hist. B.N. V.25715  
toire naturelle minéralogique, en l'ada - V.25716  
démie de Genève, membre de diverses Académies et  
Sociétés de Sciences et Arts Traité Théorique et  
Pratique sur l'Art de faire et d'appliquer les vernis  
An XI (1803) à Genève, chez G.J. Manget.
- 47-LIBERT Lambert B.N. V.44971  
Manuel des Jeunes Artistes ou Traité Élémentaire et  
Pratique du Dessin et de la Peinture -An XII (1805)  
à Liège.
- 48-Journal des Scavans B.N. Salle des  
Volums des Tables - 1665 - 1750 Fichiers - T.IàX

Etude Historique des vernis à tableaux d'après les textes français de 1620 à 1803.

Répondant au vœu de M. Rousseau, coordinateur du groupe des vernis (Madrid 1972), nous avons mené une enquête sur les vernis dans les textes français (48 ouvrages consultés). Les dates ont été choisies : 1620-1803, en fonction de deux ouvrages essentiels :

Manuscrit de Mayerne, premier essai de description et formulation méthodique

Traité théorique et pratique de Tintry synthèse critique de ce qui a été écrit au 18<sup>e</sup> siècle.

Les idées essentielles possibles à dégager sont :

- 1) L'énumération de formules diverses ne permettait pas d'établir une correspondance entre les termes employés aux 17<sup>e</sup> et 18<sup>e</sup> siècles et de nos jours.
- 2) L'absence de distinction entre les différents types de vernis
- 3) La seule classification possible des vernis est par leur solvant
- 4) Une recherche confusément ressentie de la réversibilité, de la stabilité : notions essentielles de la restauration moderne.
- 5) Une constante de l'utilisation du vernis à la résine mastic pur et essence de térébenthine.

La 2<sup>e</sup> étape du travail sera l'analyse scientifique des procédés anciens.

Il serait souhaitable qu'une étude semblable, établissant un essai de définition des termes, une bibliographie critique, une analyse scientifique, soit menée dans les autres pays pour un travail critique international.





THE APPROXIMATE TWO-YEAR LIFETIME OF INCRALAC ON OUTDOOR  
BRONZE SCULPTURE

Phoebe Dent Weil

Center for Archaeometry/Box 1105  
Washington University  
St. Louis, Missouri 63130  
U.S.A.

Abstract

This paper reports empirical observations of five outdoor bronzes that received a coating of Incralac<sup>®</sup> in April and May of 1972. Incralac is an acrylic solvent-type coating plus corrosion-inhibitor formulated by the International Copper Research Association primarily for industrial and architectural application in the maintenance of unpatinated bronze and copper. The need for a durable protective coating on outdoor bronze sculpture has been amply demonstrated. Incralac provided good protection to the five bronzes over a two-year period exposed to an outdoor urban environment. On bronzes that received an additional coating of microcrystalline wax, periodically reapplied, the Incralac coating lasted for almost three years. The coating lasted least well on a patina that showed the most degradation prior to application. The coating retarded but did not stop the condition of exudation of core material on two of the bronzes. Efforts presently being made in adapting the use of Incralac to the special problems of outdoor sculpture will be discussed, including: application, removal, and combination with additional films for gloss adjustment, increased durability, and resistance to moisture in the special case of fountain sculpture.

---

One of the most startling indices of the effects of air-pollution in modern cities can be found in outdoor bronze monuments exposed for seventy-five years or more. An example in St. Louis, Missouri, a statue of Friedrich Schiller, exhibits a loss of approximately two millimeters of metal over much of its surface. The depth of loss can be measured by the difference between areas protected by aerosol incrustation and areas covered only by mineral alteration products of the metal.

The patinas of modern bronzes exposed outdoors in St. Louis begin to show signs of deterioration after ten to fifteen years despite periodic waxing. The alteration first becomes visible on the more horizontal surfaces and other areas that tend to retain moisture. The dark or variegated coloration and enamel-like reflectance of the surface, typical for these bronzes, is converted to the pale-green matte appearance of the familiar basic copper sulfate. Large public monuments, inaccessibly located, and fountain bronzes present a further problem: the accumulation of incrustations both air and water-borne. These incrustations are not only unsightly, but eventually become extremely difficult to remove.

In order to solve these problems, our search for a suitable protective coating for outdoor bronze sculpture began early in 1972. A literature search revealed that extensive testing of protective coatings had been undertaken by the International Copper Research Association (INCRA). The results of these tests indicated the superiority of their formulation, Incralac, described as an air-drying acrylic resin with leveling and chelating agents. Successful protection of copper and brass panels exposed outdoors for over three years in urban and marine climates was reported.

Five modern outdoor bronzes in St. Louis were given a coating of Incralac in the Spring of 1972. Our application did not follow the manufacturer's instructions for preparation of unpatinated metal. One bronze had a newly-applied patina and the rest had foundry-patinas that were beginning to show signs of atmospheric attack. The latter group received a de-greasing with an organic solvent. The manufacturer recommends application of two to five coats applied by spray to produce a film thickness of 1.0 mils. Our application was one coating applied by brush. Excessive glossiness on two of the bronzes was adjusted by an additional coating of micro-crystalline wax, periodically reapplied.

The following empirical observations were made over the intervening three years:

1. The Incralac coating demonstrated good durability up to two years after application. Deterioration of the coating began along striations, previously invisible, left by the brush hairs in application. Spray-application would doubtless improve the life of the coating.
2. On bronzes that received a periodic coating of micro-crystalline wax on top of the Incralac, the Incralac showed good durability up to almost three years.
3. On the two bronzes suffering from extensive exudation of core material, the Incralac retarded but did not

entirely arrest this condition except in areas where pigment was added to Inctalac to compensate for damage and loss of patina.

4. On the freshly-patinated bronze, a small area was left uncoated. The considerable darkening of the uncoated area compared with the thinly-applied dark coloration over bright metal, indicated that after two years of outdoor exposure, the corrosion-inhibitor continued to be effective. The manufacturer now recommends at least two applications of 1% benzo-triazole solution in warm water before application of the Inctalac coating.

5. The Inctalac lasted least well on areas that showed the most degradation from atmospheric attack prior to coating.

While a minimum two-year lifetime is highly auspicious for a protective coating on outdoor bronzes, much experimental work still needs to be done towards increasing its adaptability to suit the great variety of demands inevitable in works of art. The problem of gloss adjustment is certainly high on the list of desiderata. The manufacturer has suggested adding finely divided silica to a second coating of Inctalac. Wax has served this purpose in our experience, but it must be periodically re-applied, at least seasonally. Perhaps another resin-type or a wax-resin combination applied as a second coating would be effective in solving this problem.

Inctalac-coated bronzes exposed to the extreme conditions of moisture in a large public fountain in St. Louis were examined after a period of four months. The coating held up well except for a problem of bloom on some of the bronzes. Perhaps this problem can be solved by adjusting the method of application or by an additional coating of another type.

#### Bibliography

- "No. 69X-1732 Inctalac Clear Coating for Copper and Brass", Data Sheet P-200, StanChem, Inc., East Berlin, Connecticut 06023.
- "Inctalac--Protective Coating System for Copper Metals in Exterior Service--Procedures for Surface Preparation and Lacquer Application", StanChem, Inc.
- "Benzotriazole: An Effective Corrosion Inhibitor for Copper Alloys", Application Data Sheet 108/9, Copper Development Assoc. Inc., New York, 1969. (405 Lexington Ave., New York, N.Y. 10017)



75/22/2-4

"Clear Organic Finishes for Copper and Copper Alloys",  
Application Data Sheet 161/0, Copper Development  
Association Inc., New York, 1970.

"The Properties of Clear Organic Coatings on Copper and  
Copper Alloys", Application Data Sheet 114/74,  
Copper Development Association Inc., New York,  
1974.



SCATTERING OF LIGHT OVER A BLACK BACKGROUND BY MATT  
VARNISHES BASED ON POLAROID® B-72

Mary Curran

National Gallery of Art Research Project  
Carnegie-Mellon Institute of Research  
Pittsburg  
Pennsylvania 15213  
U.S.A.

Summary

The purpose of this study is: (1) to establish representative contrast ratios for matt varnishes (tristimulus "Y" values over a black surface with the specular component excluded), a measure of the scattering power or opacity of a translucent coating; (2) to determine values for decidedly matt varnishes; and (3) to determine the effect of added microcrystalline wax. With respect to the latter inquiry, it was found that, beyond a certain minimum quantity of wax, about 1%, the scattering power increased regularly upon further additions up to about 10% wax. On the basis of appearance and the tendencies to be buffed and to pick up dirt, it would appear that a matt varnish, for most practical purposes, would contain about 1 to 4% wax based on the weight of Paraloid® B-72.

Typical Scattered Reflectance of Matt Varnishes

At the conference in Lisbon, measurements for the scattering power, or opacity, of picture varnishes was referred to, an aspect of their appearance hitherto not discussed (1). Opacity was measured by determining the tristimulus XYZ values of varnishes coated on sheets of window glass and placed over a glossy black glass background. A few drops of mineral oil were placed between the two sheets of glass to reduce surface reflectance. The samples were measured on a Leres recording spectrophotometer equipped with light scattering sphere in which the light strikes the sample at 8° off normal. With specular component eliminated, the "Y" value measures the lightness of the matt varnish over the black background, the effect primarily of scattered light. The resulting value is the same as the contrast ratio,  $100 Y_B/Y_W$ , assuming  $Y_W$  to be 100 (2).

The results of measurements on a representative selection of matt coatings are given in Table I. The data suggest that a typical matt varnish can be expected to exhibit a tristimulus "Y"

value over black glass of between 1.7 and 4.0; the upper values are likely to represent coatings that are "highly matt". From this preliminary study, we would judge that varnishes having "y" values over black below about 2.2 would seldom appear to be decidedly matt to the eye when coated on a smooth dark paint, whereas those with "y" values from 3 to 4 would.

Measurement of scattered reflectance over black provides only part of the information regarding matt appearance. A series of varnishes rated visually as to their relative glossiness did not invariably fall in the same order as their measured "y" values over black. Surface roughness also contributes to the aesthetic judgment of the matt appearance, although it does not represent the sole factor. The relative importance of specular gloss vs. scattering as they effect our evaluation of matt varnishes must be studied further.

#### Scattering as a Function of the Percentage of Wax

We wished to determine the amount of scattering as a function of the amount of wax present. The results of measurements on a second series of varnishes based on Acryloid® B-72, xylene solvent and "Victory" microcrystalline wax are shown in Figure 1 (3). The percent of wax is based on the weight of polymer present. Individual points were obtained by preparing several panels of each varnish and averaging the results.

Below 1% wax, the concentration is not sufficient for a significant amount to separate out. Above that percentage, however, it is possible to observe by transmitted light under the polarizing microscope that an increasing amount of wax crystallizes as a separate phase. The curve for the tristimulus "y" value over black increases linearly up to perhaps 6 to 7% wax. Above about 3.5% wax, the varnishes could be readily buffed when rubbed with a polishing cloth.

We were at first surprised that the curve increased almost linearly from about 1% to 5% wax rather than leveling off. Inspection of the films under a polarizing microscope indicated that each succeeding varnish had an increasing area occupied by the wax crystals and that a complete mass or matrix of wax had not been achieved. Thus, each addition of wax caused increased scattering of light because the varnish was never completely filled with a mass of wax crystals.

With the intention of possibly attaining maximum scattering, a mixture of 10% "Victory" wax was prepared in B-72. When this was cast on a glass plate, the comparative "y" value over black was found to be 3.74; the sum of the X + Y + Z values was 11.89. This provides a datum point somewhat higher than expected from a linear extrapolation of the curve in Figure 1, yet the results indicate that a point of maximum scattering still had not been reached. Indeed, under the polarizing microscope, we could

see that the varnish had not reached the condition of a complete mass of wax crystals, although larger conglomerates of wax crystals and needle-like masses were now observed in contrast to the more isolated nodules of wax seen at lower concentrations. The surface of the 10% wax varnish was very waxy, and easily buffed. On the basis of this experience, we would judge that mixtures of more than 3 or 4% wax would rarely be used. (4,5)

To test the appearance further, the freshly cast varnish containing 10% wax was heated until the wax in it had melted. The coating was then allowed to cool and the wax again to crystallize. The result was much different in appearance -- the upper surface now exhibited specular reflection and the scattered light gave the film a "milky" appearance. The measurement over black glass was much lower,  $Y = 1.75$ ;  $X + Y + Z = 5.66$ . Under the polarizing microscope, the wax was seen to be extremely finely divided, with only isolated specks of the larger crystalline aggregates. From the appearance under the polarizing microscope, the initially prepared panel rather than the remelted one clearly belonged in the series of coatings shown in Figure 1.

To sum up: these experiments were not designed to recommend the addition of wax to Acryloid® B-72 or similar polymers but to determine (1) the range of "Y" values (contrast ratios) for typically matt varnishes and, largely based on this, (2) to estimate the most probable concentration of wax that would give a satisfactorily matt coating.

#### Acknowledgment

My thanks to Dr. R. L. Feller for helpful discussion in planning this investigation and to Dr. Eric C. Hulmer for preparation of representative coatings and his advice and continued assistance concerning applications of synthetic resin coatings.

#### References and Notes

1. R. L. Feller, "Problems in the Investigation of Picture Varnishes", Conservation of Paintings and the Graphic Arts, IIC Lisbon Congress, 1972, pp. 201-209.
2. D. Tough, "The Use of Contrast Ratios in the Measurement of Hiding Power", J. Oil & Colour Chemists' Assoc., **39** (1956), pp. 169-184.
3. "Victory" microcrystalline wax is a product of the Bareco Division, Petrolite Corp., 6910 E. 14th St., Tulsa, Oklahoma, 74115, m.p. 156-165°C, penetration 25/30 at 77°F by ASTM D1321.
4. For data of the effect of wax in the prevention of cross-linking, see R. L. Feller and M. Curran, "Solubility and Crosslinking Characteristics of Ethylene/Vinylacetate



Copolymers", Bulletin of the American Group IIC, 11, No. 1 (1970), pp. 42-45. In that investigation, it was concluded that one would rarely choose to add more than about 5% beeswax in a film of poly(butylmethacrylate), otherwise the coating would be unpleasantly matt.

5. The wax separates out in the form of small crystalline masses distributed throughout the film. Mixtures of small portions of ethylene/vinylacetate copolymers with Acryloid<sup>®</sup> B-72 give rise to scattering owing to the incompatibility of the two polymers: E. C. Hulmer, "Notes on the Formulation and Application of Acrylic Coatings", Conservation of Paintings and the Graphic Arts, IIC Lisbon Conference (1972), pp. 211-213.

TABLE I

Contrast Ratios and Sums of Tristimulus Values on Glass Observed Over Black for a Random Selection of Matt Varnishes.\*  
Leres Recording Spectrophotometer, Specular Component Excluded.

<u>Coating</u>	<u>X + Y + Z</u>	<u>Y<sup>1</sup></u>
Acryloid <sup>®</sup> B-72 + 1.5% wax	5.85	1.82 <sup>2</sup>
Acryloid <sup>®</sup> B-67 + Elvax <sup>®</sup> 40	8.42	2.62 <sup>2</sup>
Acryloid <sup>®</sup> B-72 + 2.5% wax	5.51	1.72
Acryloid <sup>®</sup> B-72 + 3.75% wax	6.77	2.12
Acryloid <sup>®</sup> B-72 + wax + silica	11.84	3.68
Acryloid <sup>®</sup> B-72, "Orange peel" finish	12.83	4.00
Acryloid <sup>®</sup> B-72 + silica	12.87	3.99 <sup>3</sup>
Acryloid <sup>®</sup> B-72 + 5% Victory wax	8.47	2.62 <sup>3</sup>

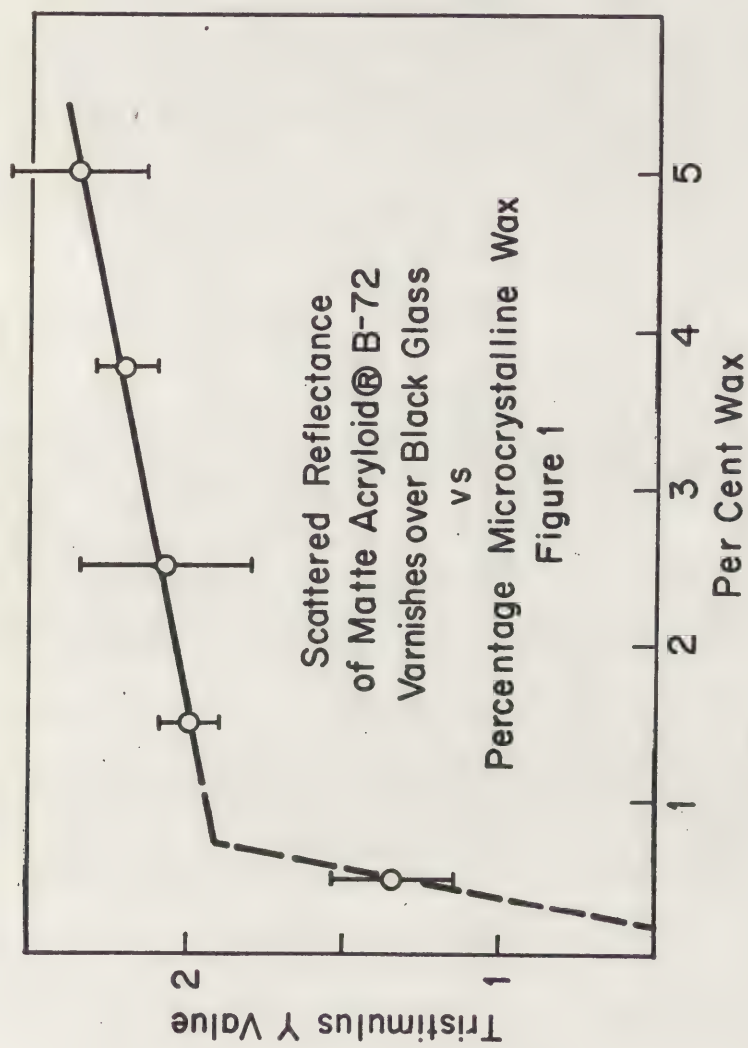
\*Varnishes kindly prepared and applied by Dr. Eric C. Hulmer.

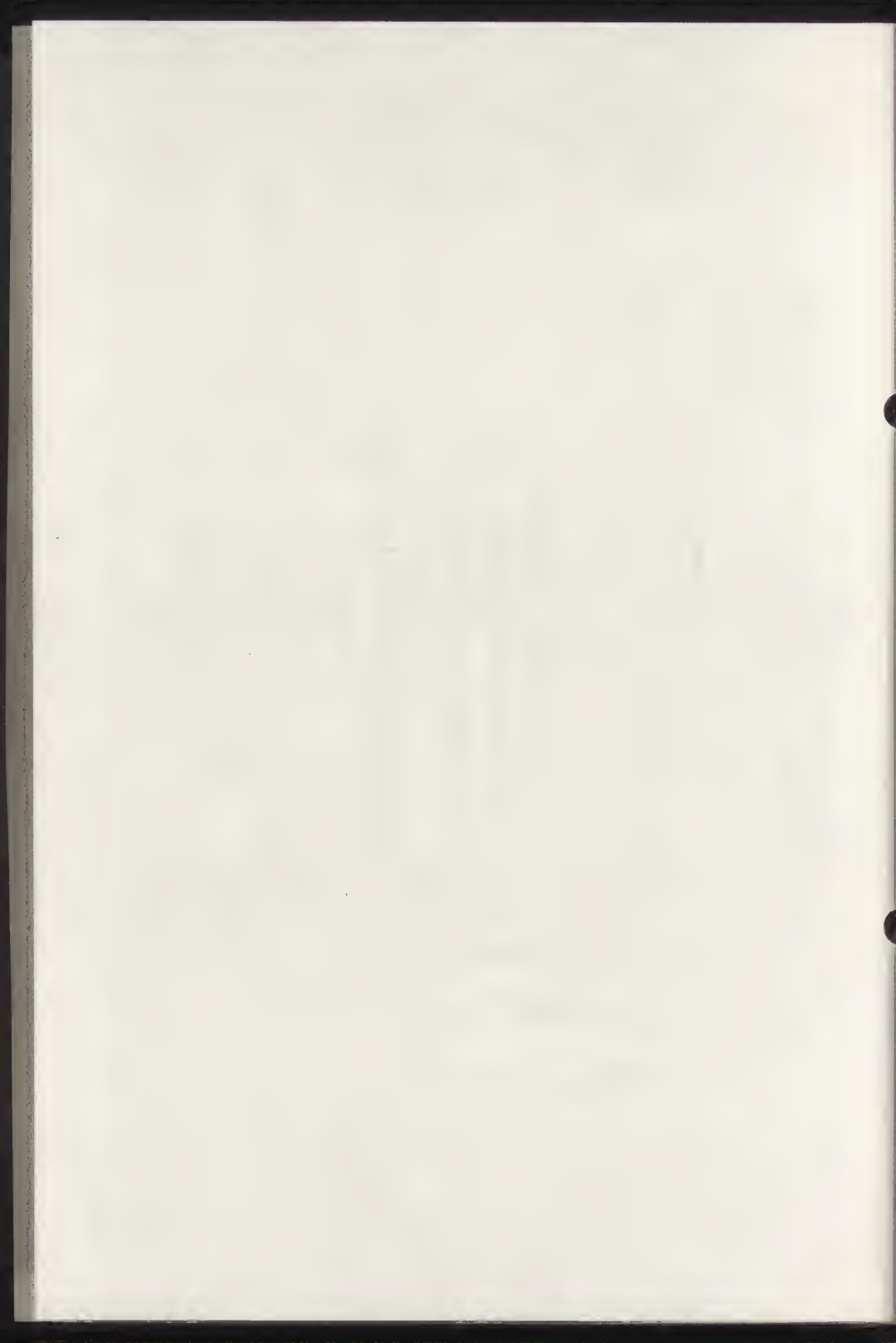
<sup>1</sup>Essentially, the contrast ratio  $100 Y_B/Y_W$  with  $Y_W = 100$ .

<sup>2</sup>Visually, these exhibited a low degree of mattness.

<sup>3</sup>Visually, these exhibited a distinctly matt appearance.







## STUDIES ON THE PHOTOCHEMICAL STABILITY OF THERMOPLASTIC RESINS

R.L. Feller

National Gallery of Art Research Project  
Carnegie-Mellon University  
4400 Fifth Avenue  
Pittsburgh, PA  
U.S.A. 15213

### Summary

Key measurements in the National Gallery of Art Research Project's program of evaluation of thermoplastic resins are reviewed. New data on photochemically induced loss-in-weight of polymers is reported and evidence of chain breaking noted in two highly stable polymers that are resistant to cross-linking. Also reported are preliminary data on the increase in solvent power necessary to remove varnish resins as a function of the time of exposure to ultraviolet and visible radiation. To provide standards of photochemical stability, three classes of lightfastness are proposed.

### Introduction

The field of conservation needs considerably more information on the history of picture varnishes and on their appearance. Several reports this year consider aspects of appearance, but I hope that this subject can be discussed more fully in the future. These two topics were of particular interest to the previous chairman of this subcommittee, the late Theodore Rousseau of the Metropolitan Museum of Art, extending throughout his long period of service to international cooperation that included the earlier Commission on the Care of Paintings. The ICOM Committee for Conservation has suffered a great loss with the passing of this old friend and loyal supporter of ICOM objectives and I am honored to chair M. Rousseau's former working party at the 1975 meeting.

The work of this group is devoted to varnishes. Picture varnish currently commands the greatest interest, but I consider that the working party's assignment should include the study of related materials, such as protective coatings for metals.

The present sessions will primarily consider the stability of thermoplastic resins, the basic material used in the formulation of solvent-type varnishes and certain polymer emulsions.

Information gained concerning the stability and physical properties of such materials not only contributes in our understanding of varnishes but also of adhesives and paints.

#### General Properties of Thermoplastics Established

Because the objectives of the research on solvent-type coatings conducted since 1950 by the National Gallery of Art Research Project have seldom been formally expressed, it appears appropriate to review some of the principal objectives. One of the first was to determine the range of physical properties that may be encountered, so that one thermoplastic resin can be compared to another on the basis of objectively described properties. Three parameters are basically all that are necessary to specify the practical physical characteristics -- hardness, viscosity grade and solubility. Tables of these properties were published in 1959 and 1971. In 1972, these relationships were illustrated in a 3-dimensional diagram. (1) (2) For resins specifically to be considered for the protection of aged traditional oil paintings, we have suggested a practical lower limit to the hardness and upper limit to molecular weight and strength of solvent. (2) The latter restriction, that the resin must be soluble in a petroleum solvent of no greater solvent power than xylene, makes the research laboratory's task much easier because the number of resins that possess this property is limited.

A second major research objective has been to test thermoplastic resins for their ability to be redissolved in the future, that is, to consider their essential reversibility. Specific investigations have led to general conclusions regarding the type of chemical structures in acrylic polymers and in ethylene-vinylacetate (EVA) copolymers that tend to cross-link when exposed to near-ultraviolet and visible radiation. (3) (4)

As a result of these studies, it has been possible to describe types of acrylic and ethylene-vinylacetate polymers that, for all practical purposes, will not cross-link. (2) We have stated that the Rohm & Haas Paraloid<sup>®</sup> B-72 and polyvinylacetate are the most stable of the thermoplastics we have encountered that are soluble in toluene or less polar solvents. Additional data to support this conclusion are reported at this time.

#### Loss In Weight Upon Aging

An aspect of deterioration shared commonly by all classes of resins is a loss in weight, the result of volatilization of low-molecular-weight fragments that break away from the main polymer structure in the process of aging. Investigations by industrial research laboratories have suggested that, in a general sense, resins that tend to lose very little weight upon accelerated aging are likely to be the most durable. (5) This general rule has been essentially borne out in our experience with resins that cross-link during photochemical deterioration. (1)



Figure 1 presents the results of recent studies which illustrate the observation that the most stable resins seldom lose more than about 5% by weight under reasonably severe tests of photochemical stability. The EVA 505 resin in this study is a high molecular weight EVA copolymer from Union Carbide having 28% vinylacetate content. (4) Elvax<sup>®</sup> 40 is a lower molecular weight variety from the DuPont Company, having a vinylacetate content of 40%.

The fact that ethylene-vinylacetate (EVA) resins in Figure 1 can lose as much as 30% of their weight warrants discussion. It is known that EVA resins can lose the components of acetic acid from the molecular groups appended to the main polymer backbone, similar to the loss of HCl from polyvinylchloride or polyvinylidene chloride. (7) When heated at 250°C under an inert atmosphere, acetic acid is completely stripped out, providing a quantitative analysis of the percentage of vinylacetate in the copolymer. (8) During normal aging, oxidation interferes with the precise quantitative aspects, yet a copolymer that has 30% vinylacetate can be expected to lose something on the order of 30% of its weight. Theory thus predicts that the components of acetic acid along the main chain can be eliminated under accelerated aging conditions and, as we see in Figure 1, large losses in weight are indeed observed.

#### Classes of Photochemical Stability

One must ask if Figure 1 presents the results of tests that are too severe to be of practical significance to the conservator. It is a simple task for the research laboratory to detect unstable materials. It is also a relatively easy matter to determine those coatings that will outlast most others, withstanding such severe exposures as 1000 hrs. in the fadeometer or 1 to 2 years under glass outdoors in the temperate latitudes. A much more challenging problem is to evaluate, in terms of their expected behavior under normal conditions, those materials that exhibit a certain degree of deterioration under accelerated aging tests, as the EVA resins do in Figure 1.

To simplify discussions of photochemical stability, we have proposed in a recent review of the problem of speeding-up photochemical deterioration, three classes of stability based on the fading of the British blue-wool standards BS1006:1971: (9) (10) (11)

Class C: Unstable or Fugitive Materials, equivalent to BS1006 Class 3 or less.

Class B: Intermediate.

Class A: Excellent Materials, equivalent to BS1006 Class 6.

Class A materials are intended to be those that reasonably can be expected to maintain their desired properties for about 100 years under normal museum conditions. It is difficult to predict such performance with certainty, yet the specification of a Class A material (one that is at least as photochemically stable as the BS1006 cloth No. 6) represents a convenient working standard.

I have reported to the subcommittee on lighting at this meeting data on the fading of the BS1006:1971 blue-wool fading standards under various conditions. From such observations, one finds 60-80 days under the RS-type sunlamp (Figure 1) sufficient to fade cloth No. 3 to a geometric grey scale contrast of about 0.5 (GS 0.5 on the British Standard BS2662 grey scale); cloth No. 4 to GS 1.5; and cloth No. 5 to GS 2.75. To the best of our present knowledge, these same standards will fade to much the same extent in perhaps 70 to 100 years on the wall of a gallery receiving about 150,000 fc. hrs. of diffuse skylight per year. Therefore, as a first approximation, we may estimate that the induction time in Figure 1 before the serious rate of weight loss begins in the EVA resins (60-80 days) represents about 100 years of exposure on such a wall.

Thus, whereas the data in Figure 1 indicate that PVA and B-72 are much more stable than the EVA resins, the results of fading of BS1006 blue cloths under comparable conditions indicate that the latter resin may also be considered a Class A material. The long term practical application of EVA in conservation should not be discouraged solely on the basis of the data in Figure 1.

#### Chain Breaking During Photochemical Deterioration

Paraloid<sup>®</sup> B-72 and polyvinylacetate (PVA) resist cross-linking practically indefinitely. The tests in Figure 1, however, show that the polymers are not completely resistant to deterioration. We wondered if they were not undergoing chain breaking, just as the molecules in EVA, paper and many textiles experience. In reasonably strong materials, chain breaking leads to a lowering of tensile strength. In initially soft polymers, the production of smaller fragments often leads to increased tackiness. The development of tackiness has been noted in PVA and EVA coatings during studies of photochemical deterioration.

Measurements of the fall in the intrinsic viscosity of these resins (reflecting a decrease in average molecular weight) were obtained during exposure to an RS-type sunlamp under the same conditions as in Figure 1. The results of an investigation by Mrs. R. A. Curran are summarized in Figures 2 and 3.

Polyvinylacetate having an average degree of polymerization of about 1000, Vinac<sup>®</sup> B-15, (1), tends to degrade in molecular weight (and also, as we see in Figure 1, lose a small percentage of weight) at a steady rate. In contrast, samples of Paraloid<sup>®</sup> B-72

lose about 3% weight early in the exposure (Figure 1) and at the same time decrease rapidly in molecular weight (reflected by the change in intrinsic viscosity, Figures 2 and 3). Following these initial changes, the rate of chain breaking of B-72 becomes much smaller than that exhibited by PVA.

The data in Figures 1, 2 and 3 summarize our present knowledge of the relative stability of Paraloid® B-72 and polyvinylacetate. These two represent the most durable polymers that we currently know of the type soluble in toluene or milder solvents. Research in the future will be devoted to an investigation of the processes that occur in the initial stages of deterioration.

#### Strength of Solvent Needed to Remove Films

Although polymers may not lose solubility through cross-linking, they often oxidize sufficiently that noticeably stronger solvents are required to remove them after aging. In 1972, we suggested a series of solvents of increasing solvent power that could be used to rate the type of system necessary to remove films. (12) Figure 4 summarizes the results of several years research in which the time of exposure to "daylight" fluorescent lamps at about 650 foot-candles intensity is plotted against the solvent power, or polarity, needed to remove various resins conveniently (that is, removed in less than 1 minute when rubbed with solvent on a cotton swab).

There is enough information here to write many pages of comment but space at this time only permits the principal conclusions to be summarized:

1. Dammar and mastic resins rapidly oxidize to a point at which they require a mixture of about 40/60 (v/v) acetone/toluene to remove them (without benefit of reforming). Thereafter, they tend to change little further in this respect.

2. The polycyclohexanone resins MS2-A, AW-2 and Ketone Resin N oxidize more slowly. Eventually, however, they can require solvents that are even more polar than those needed to remove dammar and mastic.

3. Polyvinylacetate and Paraloid® B-72 tend to maintain their removability in the solvents in which they were originally soluble, perhaps almost indefinitely under normal conditions of usage. However, initially they require slightly more polar solvents than the above resins.

4. The behavior of butylmethacrylate polymers that tend to cross-link (isobutyl, normal butyl and copolymers thereof) is also shown. The initial rise (at 300 days) in the polarity of the solvent needed to remove the films occurs, we believe, when the



film has reached about 90-95% insolubility. The final rise (550 days) occurs approximately at the point at which the films are no longer appreciably swollen by the solvents. These polymers must be used in long term conservation treatments only with special precautions. In time, poly(butylmethacrylate) polymers will probably be dropped from the list of materials used by the conservator except those employed in temporary applications such as facings. They are Class B materials with respect to photochemical stability.

One may estimate the time scale involved in Figure 4 by comparing the fading of the BS1006 blue cloths under the same conditions (data reported to the subcommittee on lighting at this conference). On this basis, I would judge 600 days to be equivalent to something on the order of 200 years on a well-lighted gallery wall at about 150,000 fc. hrs. of diffuse skylight per year.

#### General Remarks on the Philosophy of Stability Testing

Thousands of proprietary products on the market make it practically impossible to evaluate anything but a small fraction of the total. Moreover, the composition of proprietary materials can be changed or they may be withdrawn from the market following the tests in the laboratory. Therefore, our program of developing highly stable thermoplastic polymers for conservation set out first of all to establish points of reference:

A. As I have said, three physical properties -- hardness, viscosity grade and solubility -- were found to provide the essential factors by which one thermoplastic resin can be compared with another. Simple measurements were devised which provide this information and tables published of the properties of familiar polymers. Thus, if a new proprietary resin is found to have very much the same viscosity grade, solubility and hardness as materials already tested, the laboratory is a long way towards evaluating its properties relative to known resins.

B. By choice, polymers of rather well defined composition have been investigated. As a result, certain general conclusions can be drawn. Thus, the hardness, solubility and tendency to cross-link of methacrylate polymers has been established as a function of the alkyl radical in the ester. It has also been possible to predict the tendency of EVA copolymers to cross-link as a function of their vinylacetate content. With such general principles in mind, it is not necessary to test similar proprietary products at length if their basic composition is known.

C. Specifications for picture varnish have been stated.  
(1) and

D. Standards of solubility (1) (12) (13) and photochemical stability described. (9) (10)



With these four foundation stones, the research laboratory is in an excellent position to evaluate proprietary thermoplastic resins. We have been primarily interested in developing Class A materials that are soluble in toluene or less polar hydrocarbons. The number of primary suppliers of many such materials is sufficiently limited that often we can identify the manufacturer simply on the basis of the viscosity grade of the polymer.

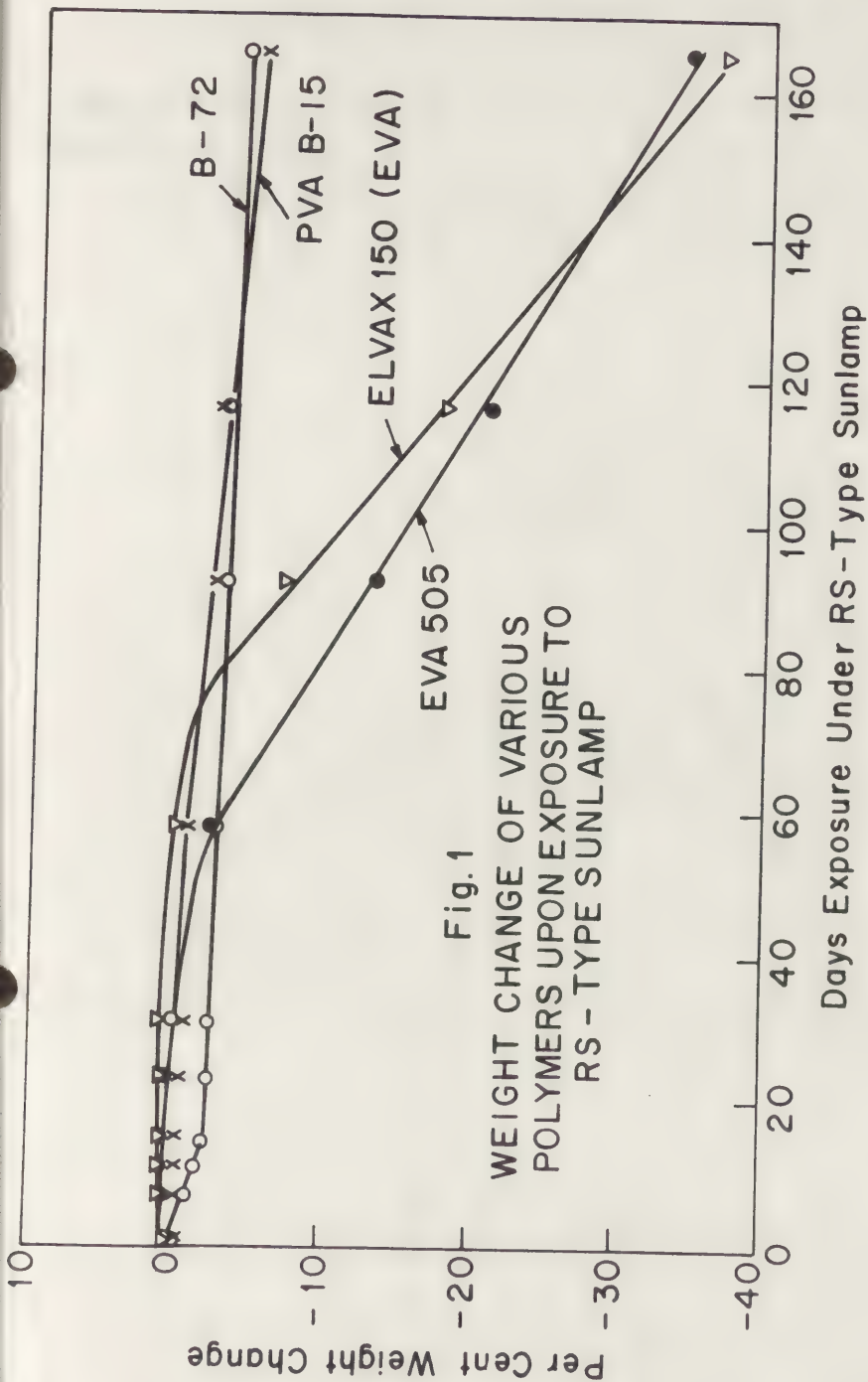
A second major objective of the National Gallery of Art Research Project is to develop materials of known composition for use in conservation. For this added reason, we have not been inclined to test proprietary products in large numbers. This is not to suggest that conservators or research laboratories should not test such materials or attempt to evaluate them on a practical basis. However, whenever the properties of a proprietary product prove to be interesting, it has been our policy to analyze its composition, reconstitute it in the laboratory and thereby evaluate the role and function of its constituents. If, following extensive testing, the material is considered to be suitable for use in conservation, we would then specify the chemical character of the specific formulation. It is convenient if a proprietary product having the described specifications is available, because the cost is likely to be far more reasonable than it would be if an attempt is made to manufacture suitable quantities in the laboratory.

This was the procedure followed in the case of Paraloid<sup>®</sup> B-72: its composition was analyzed and a practically identical material, made in the laboratory, was proven to possess the desired properties. A polymer of this particular chemical composition, viscosity grade and solubility was then specified as having excellent stability for use in conservation. (13) It is our research objective to follow the high standard of this same procedure for any thermoplastic-resin-based formulation intended for use in conservation.

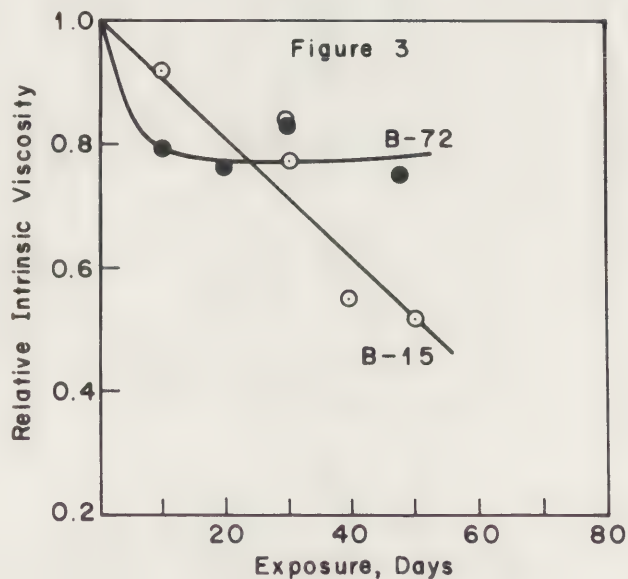
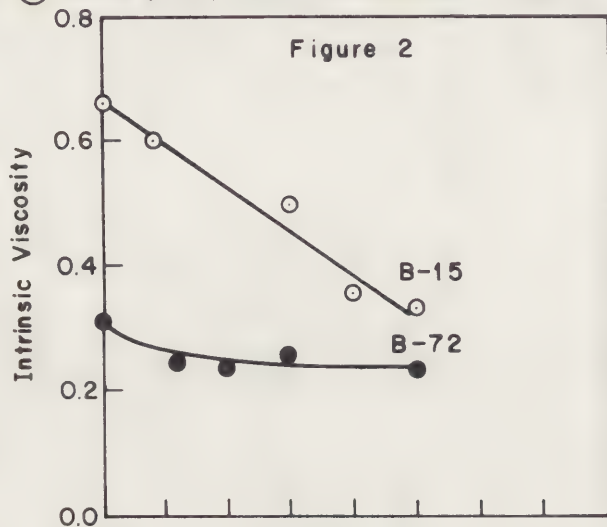
#### References

1. R. L. Feller, N. Stolow and E. H. Jones, "On Picture Varnishes and Their Solvents". Reports presented to the Seminar on Resinous Surface Coatings Sponsored by the Intermuseum Conservation Association, April 2-5, 1957. Oberlin, Ohio: Intermuseum Conservation Association, 1959; Revised Edition, The Press of Case Western University, Cleveland, Ohio, 1971.
2. R. L. Feller, "Problems in the Investigation of Picture Varnishes", Conservation of Paintings and the Graphic Arts, Preprints of contributions to the Lisbon Conference 1972, London, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 201-209.

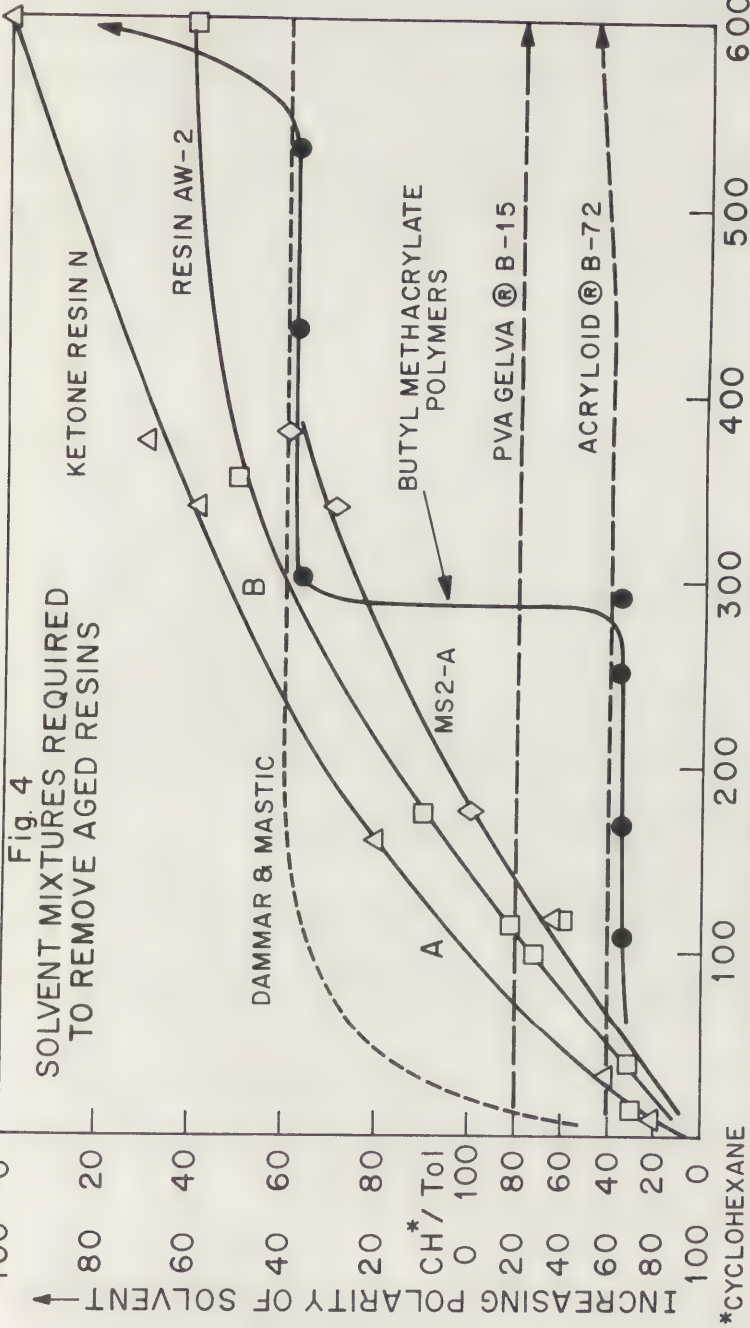
3. R. L. Feller, "Cross-linking of Methacrylate Polymers by Ultra-violet Radiation", A.C.S. Division of Paint, Plastics, and Printing Ink Chemistry. Papers presented at New York meeting, 17, No. 2, September, 1957, pp. 465-470.
4. R. L. Feller and M. Curran, "Solubility and Cross-linking Characteristics of Ethylene-Vinylacetate Copolymers", Bulletin of the American Group-IIC: 11, 1970, pp. 42-45.
5. C. J. Berg, W. R. Jarosz and G. F. Salathe, "Performance of Polymers in Pigmented Systems", J. Paint Technology, 39, 1967, pp. 436-453.
6. Feller, Stolow and Jones, 1971 Edition, Table 7-6, p. 161.
7. G. A. Razuvaev, B. B. Troitskii, L. V. Chochlova and Z. B. Dubova, "Thermal Degradation of Ethylene-Vinylacetate Copolymers", Polymer Letters, 11, 1973, pp. 521-523, a reference kindly called to our attention by Dr. N. Baer.
8. J. Kaczaj and R. Trickey, "Multiple Isothermal Degradation Method for Determination of Combined Vinylacetate in Vinylacetate-Ethylene Copolymers", Analytical Chemistry, 41, No. 11, pp. 1511-1512.
9. R. L. Feller, "Felt-tipped Markers and the Need for Standards of Lightfastness for Artists' Colorants", Bulletin of the American Group-IIC, 8, No. 1, 1967, pp. 24-26; Inter-Society Color Council Newsletter, 192, January - February, 1968, pp. 10-11.
10. R. L. Feller, "Speeding Up Photochemical Deterioration", Bulletin, Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles, in press.
11. R. L. Feller, "Standards of Exposure to Light", Bulletin of the American-Group-IIC, 4, No. 1, 1963, pp. 10-12; ibid., 7, No. 2, 1967, pp. 8, 32.
12. R. L. Feller and Catherine W. Bailie, "Solubility of Aged Coatings Based on Dammar, Mastic and Resin AW-2", Bulletin of the American Group-IIC, 12, No. 2, 1972, pp. 72-81.
13. R. L. Feller, "New Solvent-type Varnishes", in Recent Advances in Conservation. London: Butterworths, 1963, pp. 171-175.



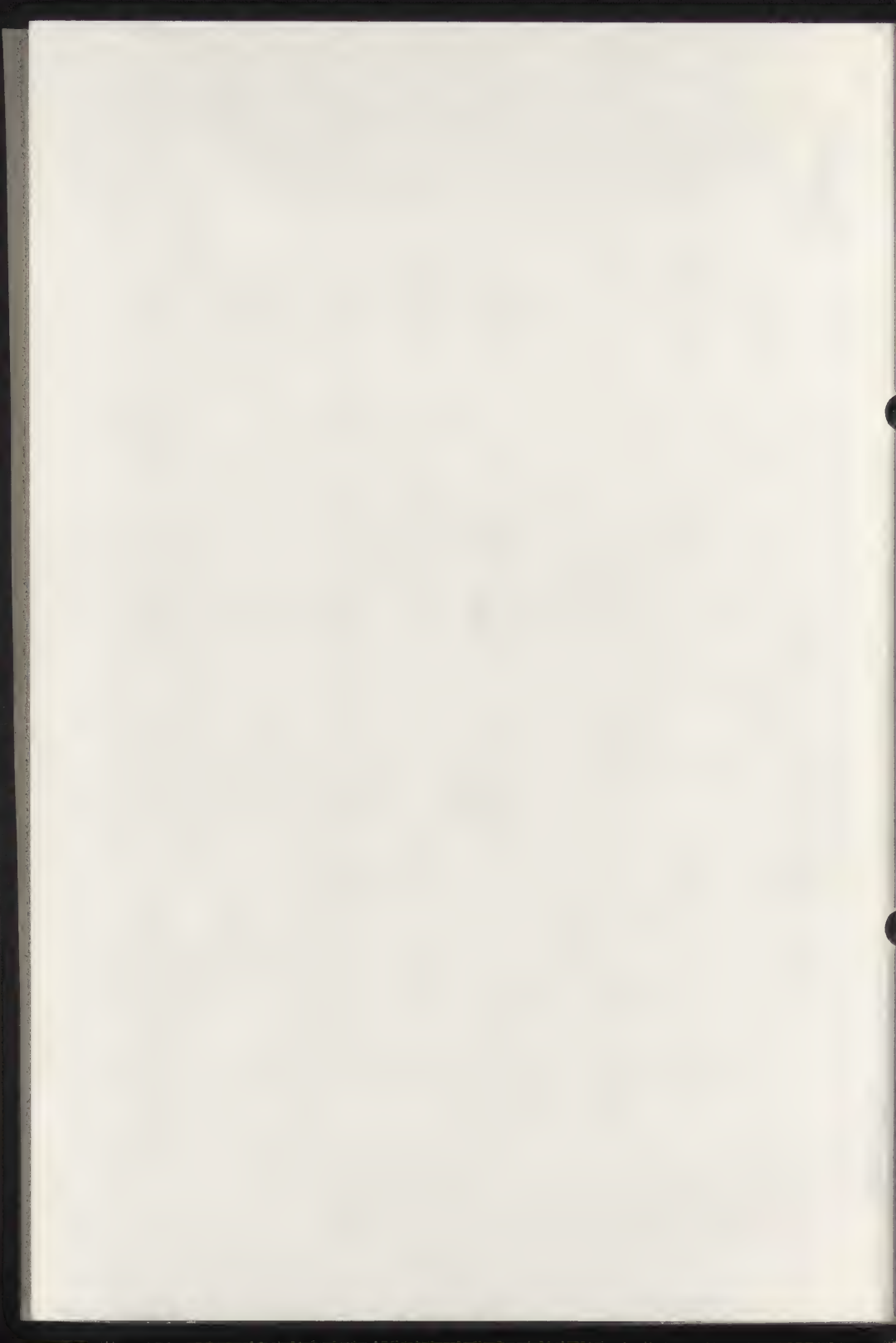
FALL OF INTRINSIC VISCOSITY OF ACRYLOID (®) B-72 and  
VINAC (®) B-15 (PVA) UPON EXPOSURE TO RS- TYPE SUNLAMP







SOLVENT MIXTURES AS DESCRIBED BY R. L. FELLER AND C. W. BAILIE, REFERENCE 12



## CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF POLY(VINYL ACETATE) COPOLYMER EMULSIONS

N.S. Baer, N. Indictor, T.I. Schwartzman and I.L. Rosenberg

N.S. Baer and T.I. Schwartzman  
Conservation Center, Institute of Fine Arts  
New York University  
1 East 78th Street  
New York, New York 10021  
USA

N. Indictor and I.L. Rosenberg  
Department of Chemistry, Brooklyn College  
City University of New York  
Brooklyn, New York 11210  
USA

### ABSTRACT

The effects of accelerated aging on Whatman chromatography paper treated with six commercially available poly(vinyl acetate) copolymer emulsions (three vinyl acetate-ethylene and three vinyl acetate-dibutyl maleate) and two commercially available poly(vinyl acetate) homopolymer emulsions were observed. Loading factors, weight loss vs. time, folding endurance strength, breaking strength, elongation, reflectance, objective color, pH of the adhesives and paper-adhesive systems, and reversibility in water and toluene of the adhesives applied to glass plates are reported. It is concluded that several copolymers may be considered for use in the formulation of adhesives for book and paper conservation.

### INTRODUCTION

In modern book production, animal glues and starch pastes have been replaced largely by poly(vinyl acetate), PVA, based adhesives. This has been followed by the gradual adoption of these new materials as adhesives for the conservation of books (17, 18, 22, 23, 24). Less common has been the application of these materials to the conservation of works of art on paper supports (25, 26, 27). Attention has focused on the emulsions of these polymers since this form combines ready availability and acceptable working properties.

In 1962, Piez (17) reported on a study of seventeen commercially available PVA emulsions suggested for use in library conservation. The study was limited to working properties, adhesiveness, etc., and did not consider long-term aging properties. The Barrow Laboratory (18), relying heavily on the results of thermal artificial aging, considered PVA emulsions and hot melts for

use in library bookbinding. Of the adhesives examined in that study, only those based on the emulsions Everflex A and Everflex G were found to have desirable long-term stability. It was noted that among the emulsions tested all were based on homopolymers save these two. Though this Barrow Laboratory report's recommendation that PVA emulsions for use in conservation be internally plasticized copolymers rather than externally plasticized homopolymers was widely reported and generally accepted, one finds no reference to the use of the Everflex emulsions in the conservation literature.

In an informal survey of materials used by paper and book conservators, Phelan (28) learned of a wide range of homopolymer and copolymer PVA emulsions in use. These were examined in a Conservation Center study (19,20,21) in which it was reported that Jade 403 was the least objectionable of the emulsions tested.\* However, some conservators have reported inconsistent working properties in succeeding shipments of this adhesive (34). The current study reports the results of a series of evaluative procedures for six copolymer and two homopolymer emulsions. Included among the copolymers are Jade 403 and the two Everflex products (Table I).

Feller (38) has noted the important long-term advantages of internally plasticized polymer coatings, that is, those polymer systems which attempt to build in mechanical flexibility by incorporating it into the chain structure of the polymer rather than by utilizing inert solvents of high molecular weight. These solvents eventually diffuse or volatilize but internally plasticized material remains flexible as long as the material itself lasts. Copolymerization of PVA with ethylene or dibutyl maleate is in part an attempt to achieve internally plasticized material.

## EXPERIMENTAL

Materials and Methods of Application. All paper samples were Whatman chromatography paper #1, basis weight 87 g/m<sup>2</sup>, thickness 0.16 mm, medium flow rate, supplied in 1/2"x300' rolls, cut in six inch lengths. The poly(vinyl acetate) emulsions tested are listed in Table I with supplier's address and general comments.

The procedure for applying the emulsion to the paper consisted of brushing the adhesive on a single side of the test paper and permitting solvent evaporation in a controlled atmosphere (23±1°C, 50% relative humidity) for 24 hours. A loaded 3/4" brush was brought back and forth over the paper sample for a total of five strokes. For the preparation of samples on glass slides the same brushing procedure was used.

\*A listing of PVA emulsions discussed in previous studies is presented in Appendix I.



Aging of Samples. The treated and untreated samples were placed in an oven at 95°C and <10% RH for periods of 1, 5, 9, 16 days. On the completion of each aging period six replicate paper specimens and specimens on glass slides were removed and equilibrated ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , 50% relative humidity) for a minimum of 72 hours. The choice of conditions for artificial aging is discussed elsewhere (30).

Loading Factors. The amount of dried emulsion on the prepared samples was measured for two experimental conditions; single coated paper strips and "sandwiches" consisting of two paper strips held together by the test adhesive. For experimental details on the preparation of the "sandwich" samples see the section Breaking Strength and Elongation, below. The measurements are reported as the average of five sets of six samples for each adhesive. Thus, the total surface area for a given set is  $15 \text{ in}^2$  ( $32.3 \text{ cm}^2$ ). All weighings were made after 72 hours conditioning at  $23^\circ\text{C}$  and 50% RH. The loading factor is reported in  $\text{g/cm}^2$ , i.e., the mass of dried adhesive per unit area of paper support.

Weight Loss on Aging. Samples of 10-15 grams of PVA emulsion were weighed in 60 mm diameter aluminum weighing dishes. After 24 hours conditioning in the controlled environment room the samples were aged at  $23^\circ$ ,  $70^\circ$ , and  $95^\circ\text{C}$ . On expiration of the aging period the samples were equilibrated at  $23^\circ\text{C}$  and 50% RH, and reweighed.

Folding Endurance Tests. Measurements were performed on a Tinius-Olsen Model No. 2 instrument (also known as Folding Endurance Tester (MIT)) according to ASTM method D2176-63T on samples cut in the same machine direction. A dead weight of 500 grams was used for all samples.

Results are presented as the means of six measurements. The means are presented with the "Studentized" standard deviations of the mean for six observations at the 95% level of confidence - Thus:

$$\sigma_m = \frac{a}{\sqrt{n}} \sigma$$

where  $\sigma_m$  is the "Studentized" standard deviation of the mean,  $\sigma$  is the standard deviation;  $n$  is the number of observations, and  $a$  is a constant, 1.150 (9).

The large standard deviation observed (compared to untreated papers) reflects nonuniformity in sample thickness produced by the above methods of adhesive application. Generally it was observed that the treated paper ruptured before the adhesive. The double folds to rupture the paper and the double folds to complete rupture of the system are reported.

Breaking Strength and Elongation (31-33). "Sandwiches" consisting of two strips of Whatman chromatography paper held together by a layer of adhesive were prepared and aged. The samples were prepared by brushing a 3/4" brush loaded with adhesive back and forth over one strip of paper for a total of five strokes. A second strip was immediately placed on top and pressed lightly. The samples prepared in this manner were placed between 12" square Teflon sheets under a 10 pound weight for 3 days. After this period, the samples were equilibrated in an environmentally controlled room (23°C and 50% RH) for one day and then aged at 95°C for varying periods.

The test specimens were then examined under tensile stress on an Instron Model TM-M 1101 Universal Tester equipped with 100 Kg Tension Load Cell (2,5,10,20,50,100 Kg Ranges) and pneumatic grips. The data were recorded as stress vs. time under a uniform increase in extension. The breaking strength (Kg) and elongation (mm) were read from this stress-elongation curve.

Reflectance. The reflectance was measured at 457 nm with a Bausch and Lomb Color Analyzer Reflectance Attachment on a Spectronic 20 Colorimeter. The specimen was backed with a standard white porcelain plate. Results are reported as the average reading for three samples. Observations are reported for the uncoated side only (10-11). These values have an uncertainty of  $\pm 2$  units.

Color Changes. The color of the test strips and samples on glass slides was compared with that of the standard Munsell colors (12) with incandescent "Tensor" lamp illumination. Where the observed color corresponded to no single designation the two nearest bounding colors were recorded.

pH Measurements on Adhesives. The pH was measured on an extract of 50 ml H<sub>2</sub>O from 10 grams of adhesive film cast on glass or aluminum. The specimens were allowed to dry for 72 hours before extraction. The pH measurement was made on the extract obtained after 72 hours of stirring. This method is an adaptation of ASTM D1583-61 (13).

pH Measurements on Adhesive-Paper System. The pH of the uncoated side of the adhesive coated paper strip was measured with a Beckman #39182 Flat Bulb pH combination electrode (14) after a two minute calibration period. On completion of the surface pH readings a cold extraction measurement was made on the system. The ratio 1 gram paper/adhesive to 70 ml H<sub>2</sub>O was maintained for all data points. This conforms to the TAPPI standard for cold extraction pH of paper (15). All measurements are reported as the average of three separate readings.

Reversibility. Qualitative observations were made of the behavior in two solvent systems, water and toluene, of the aged adhesive mounted on glass slides.

The specimen was immersed in the solvent for 1, 2, and 24 hour periods, removed, and probed with a glass rod.

The behavior of the adhesive was recorded on a scale of 1 (insoluble, no change) to 6 (soluble). Gradations of swelling and mechanical behavior were given intermediate designation. The solvent temperatures were maintained at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

Loading Factors. The loading factors for single adhesive coated paper strips and "sandwiches" consisting of two paper strips joined by the test adhesive are presented in Table II. The loading factors for the single strip correspond to the case of emulsion coating of a paper for use in "dry mounting." The "sandwich" corresponds to normal adhesive use in book and paper conservation.

The data reveal generally small decreases in loading factors for the "sandwiches" when compared to the single strips. Somewhat greater variation is seen among the loading factors for the single strips than for the "sandwich" strips. Though the percent solids reported by the manufacturers (Table I) ranges only from 50-57%, the loading factors show a much greater variation (Booksaver  $0.027 \text{ g/cm}^2$ , to Elvace 1874  $0.055 \text{ g/cm}^2$ ). This variation reflects a significant difference in working properties of the several emulsions.

Weight Loss on Aging. The percent weight loss on aging at 23, 70, and  $95^\circ\text{C}$  for times of 1 to 180 days is reported in Table III. Weight loss under evaporation at elevated temperatures has been applied as a method for estimating the percent solids for adhesive emulsions (35). The weight loss with time also reflects the combination of solvent evaporation and chemical reaction, vide infra. At elevated temperatures and longer times one expects more complete solvent loss and some chemical reaction, the latter usually accompanied by the loss of volatile products.

It is interesting to note that even under the most extreme conditions of this study,  $95^\circ\text{C}$  for 16 days, the percent solids (100% - % weight loss) was generally greater than that reported by the manufacturers (Table I). It is not clear what roles solvent evaporation in processing, handling, and weighing or variations in methodology play in accounting for these differences.

Comparison of the data for aging at  $23^\circ\text{C}$  for 9-180 days and at  $70^\circ\text{C}$  for 5-16 days demonstrates that after nine days under ambient conditions solvent evaporation is substantially completed. The sole exception is that of Booksaver for which more than 10% weight loss is experienced even after nine days at  $23^\circ\text{C}$ . This is in all likelihood due to continued plasticizer and humectant evaporation.



It is significant that after 24 hours drying under typical ambient conditions (23°C, 50% RH) very substantial amounts of solvent were retained by all adhesives. The long time for drying of PVA emulsions should be noted by conservators.

Folding Endurance. Table IV gives fold strength data on artificially aged paper-poly(vinyl acetate) adhesive systems. The fold strength of the paper alone is presented in the last column for comparison.

In two of the systems, Booksaver and Elmer's Glue All, the paper and adhesive ruptured simultaneously. In all other systems the paper ruptured first (numbers in parentheses) followed by rupture of the adhesive. The initial fold strength of all the adhesive-paper systems was substantially greater than the paper alone with the single exception of the Elmer's Glue All system which was markedly weaker than the paper alone. The paper fold strength of three of the systems, Everflex A, Everflex G, and Flexbond 800, behaved similarly enough to the untreated paper to suggest the possibility that in these systems the adhesive and the paper are affected independently (the unaged samples treated with Everflex G may not have experienced complete solvent evaporation). For the systems Elvace 1874 and Jade 403, although the papers ruptured well in advance of the adhesive, the fold strengths of the papers were greater, even after 16 days of artificial aging, than the fold strength of untreated paper. In these cases the adhesive and the paper are clearly not affected independently. The small difference between the breaking points of the paper and the adhesive for the Airflex 400 samples suggest that these samples behaved as a single interdependent system.

Apart from the above statements it is difficult to make generalizations based on fold strength data concerning this class of adhesives. In fact, one is tempted to suggest that the wide divergence in behavior in fold strength might be almost diagnostic to distinguish among the several adhesives. Two adhesives, Booksaver and Elmer's Glue All, reduce the fold strength of the system far below that of the untreated paper even in the space of a single day's artificial aging, Elmer's Glue All to an even greater extent than Booksaver. These systems are sufficiently embrittled (air oxidation, cross linking, plasticizer evaporation, solvent evaporation) so that rupture of the paper and adhesive occur simultaneously. It should be noted that embrittlement of the adhesive causes the reduction in fold strength of the paper-adhesive system. On mechanical removal of the embrittled adhesive, the paper support demonstrates substantially the same fold strength as similarly aged untreated paper. Elmer's Glue All and Booksaver are the two homopolymer emulsions in the test group. Airflex 400, Elvace 1874, and Jade 403 give the largest initial fold strength but only Airflex 400 proceeds to lose fold strength systematically as artificial aging time increases. Both Elvace 1874 and Jade 403 show more complex aging behavior, suggesting that the effects of setting or curing are quite



different in kind and/or degree than those processes taking place for Airflex 400 or even Booksaver and Elmer's Glue All. The fold strengths for the paper in the systems containing Airflex 400, Elvace 1874, and Jade 403 are systematically downward in sharp contrast to the systems as a whole. This suggests that the effects of artificial aging on curing, setting, and solvent evaporation can be quite different on the paper-adhesive system from the effects on the adhesive alone. Everflex A and G and Flexbond 800 impart more modest initial fold strength to the paper system than do Airflex 400, Elvace 1874, or Jade 403 although within a day's aging systems with Everflex A showed marked increase in fold strength. Everflex G and Flexbond 800 show comparatively little change in fold strength over the 16 days artificial aging times tested. For these three systems, Everflex A, Everflex G, and Flexbond 800, the paper support ruptured during the fold strength measurements at very nearly the fold strength of untreated paper.

**Breaking Strength and Elongation.** A variety of physical strength measurements have been applied to the study of the permanence of papers (30). However, it is only in the work of Yabrova (31-33) that one sees the combination of folding endurance with the tensile properties break strength and elongation in the examination of adhesive-polymer systems.

In Table V the data for breaking strength and elongation are presented for aged model systems consisting of two paper strips held together by a layer of test adhesive. In all cases the breaking strength and elongation for the system was greater than that of untreated paper. As anticipated, the two homopolymer emulsion treated systems (Elmer's Glue All and Booksaver) which rapidly embrittled, leading to greatly reduced fold strength, showed the greatest break strength and lowest elongation under tensile stress. Also observed was a general increase in break strength and decrease in elongation as samples were aged. This may be attributed to thermally induced cross-linking.

One might expect the differences among the breaking strengths of the several adhesives may be attributed, in part, to the variation in amount of adhesive present in the sample. The loading factors (Table II), however, reveal no such correlation. For example, Everflex A and Airflex 400 have virtually identical loading factors yet the breaking strength of Everflex A is 25% greater than that of Airflex 400. The differences in breaking strength appear to derive from differences in the mechanical properties of the base copolymers.

The absence of correspondence between the results of folding endurance tests and tensile properties demonstrates the need for both measurements in the evaluation of adhesives.

Reflectance. Table VI presents reflectance at 457 nm of artificially aged paper-poly(vinyl acetate) adhesive systems on the untreated sides of the paper together with reflectance of the untreated paper for comparison.

No detectable change can be observed for the untreated paper while all other treated and aged systems showed a marked general decrease in reflectance ranging from 4-13 percentage units at 16 days of artificial aging. The data at zero aging time seem to suggest that since the reflectance is different for the treated samples (even though measured on the untreated side) some adhesive may have penetrated the paper. Examinations under low magnification, however, showed little evidence of such penetration. A more likely explanation for the observed reflectance values at zero aging time is the limited opacity of the paper and a consequent contribution to the reflectance from the adhesive-paper interface.

Color Changes. Color changes on artificial aging are recorded in Tables VII and VIII for the adhesive coated and uncoated sides of paper strips. Since the observations for the samples coated on glass slides and on paper strips are virtually identical, only the latter are reported.

Visual observation of the color of the untreated side of samples treated with the test emulsion (Table VIII) reveals only slight discoloration in the case of the two homopolymer emulsions (Elmer's Glue All and Booksaver) at the longest aging times. It is probable that plasticizer migration led to the deposit of some of the degradation products on the untreated side of the specimen. The data for Elmer's Glue All are somewhat less dramatic than those presented in our previous study (19,21) where a much more substantial darkening was observed. This may be attributed in part to the reduction in degradation temperature from 100°C to 95°C and to the differences in paper used in the two studies. The other adhesive common to both studies, Jade 403, again demonstrated no tendency to discolor the untreated side of the test specimen.

The adhesive on the coated side of the paper showed some tendency to discolor in a number of cases. Most severe was the discoloration of Elmer's Glue All, Everflex A, and Everflex G. Barrow (Ref. (18), p. 22) noted the tendency of the commercial PVA emulsions examined in that study to discolor on heat-aging. However, the degree of discoloration associated with a given adhesive was not given. It is significant to note the greatly reduced tendency of the copolymers examined in this study to discolor when compared with the behavior of the homopolymers in this and previous work (19,21). Two emulsions (Elvace 1874 and Flexbond 800, the former an ethylene-vinyl acetate copolymer, the latter a dibutyl maleate-vinyl acetate copolymer) displayed no alteration in color on 16 days aging at 95°C. This long-term stability is most important in cases where the

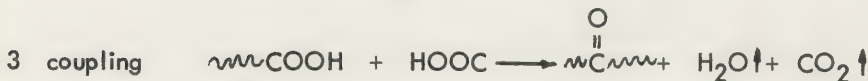
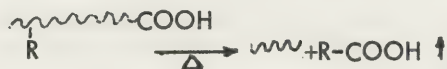
emulsion is in direct contact with the surface exposed to the viewer (e.g., collages, endpapers, etc.). For example, significant yellowing on natural aging of less than ten years has been observed for collages and linings prepared with Elmer's Glue All (37).

pH Measurements. Tables IX, X, and XI give the pH data obtained in this study. Table IX gives the cold extraction data for the poly(vinyl acetate) emulsion films (in the absence of paper support) aged on glass slides. Tables X and XI show surface and cold extraction pH measurements of the poly-(vinyl acetate) samples on paper. Measurements on the paper alone are provided for comparison.

The data of Table IX indicate that all the poly(vinyl acetate) samples examined are slightly acidic initially. There was observed a clear tendency upon artificial aging for each of the poly(vinyl acetate) samples to become less acidic by as much as 2 pH units. Much of the loss of acidity might be accounted for by the evaporation of acetic acid present in small quantities from the hydrolysis of  $\sim\text{OCOCH}_3$ . Additionally, acidity may be lost if carboxyl groups are part of the polymer chain (e.g., when dibutyl maleate is present) by such processes as:



2 decomposition (29,36) followed by volatilization, (e.g.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )



Although these processes may be important on long-term natural aging, their relative importance under natural as compared to artificial aging conditions would be a factor of the activation energies of the several processes and might constitute a serious problem in extrapolating artificial aging data to naturally aged systems. For example, even if decomposition takes place under natural aging conditions (2 above), volatilization of the acid might not.

The data of Tables X and XI suggest that the measurements, carried out in accordance with ASTM and TAPPI standards, reflect mainly the effect of the



paper support. The pH readings differ little from the untreated paper either initially or upon artificial aging. That some acid migration may have taken place is indicated by the low initial pH readings (Table X) on the reverse side of the samples coated with Elvace 1874, and Everflex A and G. Table XI indicates a similar result in that almost no difference between the cold extraction pH of the paper or the paper-adhesive systems could be discerned. This evaluative procedure appears to be too insensitive to the effects of the adhesive to be useful in distinguishing among various test samples. Our results suggest that modification must be made in the standard testing procedures most likely in terms of the quantity of material tested. The percent of adhesive in the paper-adhesive systems using the application procedures described varied from  $\sim 40$ –60% depending on the adhesive used (Table II). As has been pointed out in other studies from this laboratory (16), often no significant correlations can be made between pH data and fold strength data.

Reversibility. As discussed previously (21), the generally accepted criterion for reversibility of adhesive materials used in paper conservation is complete solubility of the aged adhesive in a suitable solvent. There is some question as to whether the formation of an easily removable gel presents an advantage in special applications (28). It should be noted that the ratio of solvent to polymer used in this study differs from that used by Feller (39) in his determination of percent solubility for aged polymer films. Feller will report in an accompanying paper his studies on the effect of light on these materials in detecting chain-breaking and cross-linking by solubility measurements. The data presented in Table XII demonstrate that complete reversibility by solution in water or toluene is not achieved for any of the emulsions examined after aging. However, varieties of swelling are observed for all specimens in toluene.

## CONCLUSIONS

The test methods applied in this study reinforce the recommendation (18) that only internally plasticized copolymers should be considered in the formulation of PVA based adhesives for use in book and paper conservation. The data also suggest that a wide range of working properties may be obtained from the spectrum of PVA emulsions examined. Several of those tested (e.g., Elvace 1874, Flexbond 800) appear to have acceptable long-term stability as evaluated under thermal artificial aging.

In a future paper, the working properties of the several emulsions will be considered, in conjunction with the properties reported above, in the evaluation of these emulsions for use in the formulation of adhesives.



## ACKNOWLEDGEMENT

Project sponsored by the National Museum Act  
(administered by the Smithsonian Institution)

## REFERENCES

- (1) Air Products and Chemicals, Airflex 400: Base for Adhesives, EVA 400-2 (2M-4/73-GPS) PCD, (1971), 8 pp.
- (2) J. H. Whiteside, private communication, 5 September 1974.
- (3) S. D. Kirsch, private communication, 21 August 1970.
- (4) E. I. duPont, Plastics Department, Elvace Acetate/Ethylene Emulsions for Adhesives, A84514, (1973), 12 pp.
- (5) W. R. Grace & Co., Daratak Adhesive Emulsions, Bulletin P 10-2, (1970), 1 p.
- (6) W. R. Grace & Co., Everflex Paint/Coating Emulsions, Bulletin P-27, (1970), 1 p.
- (7) Air Products and Chemicals, Flexbond 800: Vinyl-Maleate Copolymer Latex for Paints and Adhesives, FD-5 (3M-1/72-G-PS) PCD, (1972), 6 pp.
- (8) Jade Adhesives, Inc., #403 Adhesive, (undated), 1 p.
- (9) ASTM, Manual on Presentation of Data, American Society for Testing Materials, Philadelphia.
- (10) W. K. Wilson and R. L. Hebert, "Evaluation of the Stability of Record Papers," TAPPI, 52, No. 8, 1523-1529, (1969).
- (11) Brightness of Paper and Paperboard, TAPPI T452 os-58.
- (12) Munsell Color Company, The Munsell Book of Color, 2441 North Calvert Street, Baltimore, Maryland, (1929-1970).
- (13) Standard Method of Test for Hydrogen Ion Concentration of Dry Adhesive Films, ASTM D1583-61.

- (14) A. Joel, N. Indictor, J. F. Hanlan, and N. S. Baer, "The Measurement and Significance of PH in Paper Conservation," International Institute for Conservation - American Group Bulletin 12 (2) 119-125 (1972).
- (15) Hydrogen Ion Extraction (pH) of Paper Extracts - Cold Extraction Method, TAPPI T509 su-68.
- (16) N. S. Baer, N. Indictor, and A. Joel, "The Aging Behavior of Impregnating Agent - Paper Systems as Used in Paper Conservation," Restaurator, 2, (1) 5-23 (1972).
- (17) G. T. Piez, "Some Library Adhesives - A Laboratory Evaluation of P.V.A.'s," American Library Association Bulletin 56 838-843 (1962).
- (18) W. J. Barrow Research Laboratory, Permanence/Durability of the Book IV: Polyvinyl Acetate (PVA) Adhesives for Use in Library Bookbinding, Richmond, Virginia (1965) 66 pp.
- (19) N. S. Baer, N. Indictor, and W. H. Phelan, "An Evaluation of Adhesives for Use in Paper Conservation," Journal of the Guild of Bookworkers 10 (1) 17-35 (1971).
- (20) N. S. Baer, N. Indictor, and W. H. Phelan, "Shelf Life of Poly(Vinyl Acetate) Emulsions for Use in Paper Conservation," Journal of the Guild of Bookworkers 10 (1) 36-38 (1971).
- (21) N. S. Baer, N. Indictor, and W. H. Phelan, "An Evaluation of Poly(vinyl acetate) Adhesives for Use in Paper Conservation," Restaurator (In Press).
- (22) P. N. Banks, "The Treatment of the First Edition of Melville's The Whale," IIC - AG Technical Papers 1968-1970 175-180 (1970).
- (23) R. Muma, "Conserving the Leather Spines of Old Books," Guild of Book Workers Journal VIII (2) 25 (1969-1970).
- (24) C. Horton, Cleaning and Preserving Bindings and Related Materials, Second Edition, Library Technology Program, American Library Association, Chicago (1969), Appendix 2.
- (25) A. King, "Suggestions for Research and Testing Projects Related to Paper Conservation," International Institute for Conservation - American Group Bulletin 9, (1) 29-30 (1968).

- (26) B. Rabin, "Problems Related to the Conservation of Rouault Paintings," IIC - AG Technical Papers 1968-1970 109-112 (1970).
- (27) A. F. Clapp, Curatorial Care of Works of Art on Paper, Second Edition, Intermuseum Laboratory, Oberlin (1974), p. 77.
- (28) W. H. Phelan, private communication.
- (29) G. A. Razuvaev, B. B. Troitskii, L. V. Chochlova, and Z. B. Bubova, "Thermal Degradation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers," Polymer Letters Edition 11 521-523 (1973).
- (30) N. S. Baer and N. Indictor, "An Examination of Test Methods for the Evaluation of Papers and Paper Conservation Materials," In Etudes concernant la Restauration d'archives, de livres et de manuscrits, Archives et Bibliothèques de Belgique, Special Number 12 17-30 (1974).
- (31) R. R. Yabrova, "Artificially Accelerated Aging of Paper," In Collection of Materials on the Preservation of Library Resources, No. 3, (1958) Edited by L. A. Belyakova and O. V. Kozulina, English translation, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1964), pp. 73-82.
- (32) R. R. Yabrova, "The Effectiveness of Book Reinforcement by Polymethylacrylate Emulsion," Ibid., 83-98.
- (33) R. R. Yabrova, "Treatment of Paper with Certain Polyacrylate Resins," Ibid., 99-103.
- (34) ANON., "Mould Grown in Emulsion Adhesives," Bulletin, American Institute for Conservation, 14 (1) 22 (1973).
- (35) R. L. Feller, "Polymer Emulsions IV: Preliminary List of Routine Tests," International Institute for Conservation - American Group Bulletin 10 (2) 11-12 (1970).
- (36) D. R. J. Hill, "Experimental Techniques for Studying Degradation," In Weathering and Degradation of Plastics, Edited by S. H. Pinner, Gordon and Breach, New York, (1966), p. 25.
- (37) L. J. Majewski, private communication, 19 September 1974.
- (38) R. L. Feller, "The Non-Volatile Component," In On Picture Varnishes and Their Solvents by R. L. Feller, N. Stolow and E. H. Jones, Case Western Reserve, Cleveland (1971) p. 130.

- (39) R. L. Feller, "Solubility and Removability of Aged Polymeric Films," In On Picture Varnishes and Their Solvents by R. L. Feller, N. Stollow, and E. H. Jones, Case Western Reserve, Cleveland (1971) p. 208.

## APPENDIX I

## POLY(VINYL ACETATE) EMULSIONS EXAMINED IN PREVIOUS STUDIES

Designation	Supplier	References
403	Jade Adhesives	(19,20,21)
436	S. Schweitzer Co.	(19,20,21)
454	Jade Adhesives	(19,20,21)
5714	S. Schweitzer Co.	(19,20,21)
6000	Morningstar-Paisley, Inc.	(17)
A1023	Process Materials Corp.	(19,20,21)
R131	Manhattan Adhesives	(19,20,21)
Bind-Art Liquid Plastic Adhesive	Bro-Dart Industries	(17)
Bro-Dart Plastic Glue	Bro-Dart Industries	(17)
Delkote Book-Saver	Delkote, Inc.	(17)
Delkote Library Plastic Adhesive	Delkote, Inc.	(17)
Dexall Hold Tite Glue	Sherwin-Williams Co.	(17)
Elmer's Glue All	Borden Chemical Co.	(17,19,20,21)
Elvacet 81-900	E. I. duPont	(19,20)
Everflex A	W. R. Grace & Co.	(18)
Everflex G	W. R. Grace & Co.	(18)
Flexo Bind All-Purpose Adhesive	Crossley-Van Deusen Co.	(17)
Fuller's All-Purpose Adhesive	H. B. Fuller Co.	(17)
Komet	Holden Patent Book Cover Co., Inc.	(17)
Le Page's Sure Grip White Glue	Le Page	(17)
Liquick Leather	Liquick Leather	(17)
Magic Mend Liquid Plastic Adhesive	Gaylord Bros. Co.	(17)
Norbond Plastic Adhesive	Demco Library Supplies	(17)
Rem-Weld Liquid Plastic for Book Repair	Remington Rand Division of Sperry Rand Corp.	(17)
Sobo Glue	Slomon's Labs	(19,20,21)
Swift's 3825 Adhesive	Swift & Co.	(17)
Texicote VJC 555	TALAS	(19,20,21)
Wilhold White Glue	Acorn Adhesive and Supply Co.	(17)



TABLE I

## POLY(VINYL ACETATE) EMULSIONS EXAMINED

Designation	Supplied	Suppliers' Comments
Airflex 400	Air Products and Chemicals Chemicals Group 1 Possumtown Road Piscataway, New Jersey 08854	Vinyl acetate-ethylene copolymer emulsion; viscosity (Brookfield at 60 rpm, 77°F) 1100-1600 cps; solids 55-57%; pH 5.0-6.5; residual monomer 0.5% maximum; protective colloid - partially acetylated poly(vinyl alcohol); suggested as base for bookbinding adhesives (1).
Booksever	Delkote, Inc. 76 South Virginia Avenue Penns Grove, New Jersey 08069	Poly(vinyl acetate) homopolymer; viscosity (Stormer at 80°F) 110 Krebs; solids 42% measured as residue on heating at 105°C for 2 hrs.; pH 4; contains 3% humectant (2).
Elmer's Glue All	Borden, Inc. Chemicals Division 103 Foster Street Peabody, Massachusetts 01960	Poly(vinyl acetate) emulsion; viscosity (Brookfield at 25°C) 3500-4500 cps; solids 50-52%; additives - ester plasticizer, other minor ingredients; pH 4.0-5.0 (3).
Elvace 1874	DuPont Co. Plastics Department Polymer Products Division 350 Fifth Avenue New York, New York 10001	Vinyl acetate-ethylene copolymer emulsion; viscosity (Brookfield at 60 rpm, 25°C) 3500-4500 cps; solids 55%; pH 4.5-5.5; less than 1% vinyl acetate monomer; particle size 0.2-1.0 $\mu$ ; excellent color stability on heating 6-mil film for 2 days at 100°C (4).
Everflex A (Daratak A)	W. R. Grace and Co. Polymers and Chemicals Division Cambridge, Massachusetts 02140	Vinyl acetate-dibutyl maleate copolymer emulsion; viscosity (Brookfield at 60 rpm, 25°C) 1000-1400 cps; solids 54-56%; pH 4.0-6.5; residual monomer less than 1%; average particle size less than 2 $\mu$ ; excellent aging characteristics (5).
Everflex G	W. R. Grace and Co. Polymers and Chemicals Division Cambridge, Massachusetts 02140	High molecular weight vinyl acetate-dibutyl maleate copolymer emulsion; viscosity (Brookfield at 60 rpm, 25°C) 300-700 cps; solids 51-53%; pH 4.0-6.5; less than 1% vinyl acetate monomer; average particle size less than 2 $\mu$ ; excellent aging characteristics (6).
Flexbond 800	Air Products and Chemicals Chemicals Group 1 Possumtown Road Piscataway, New Jersey 08854	Vinyl acetate-dibutyl maleate copolymer emulsion; viscosity (Brookfield at 60 rpm, 77°F) 550-850 cps; solids 52-54%; pH 5.0-6.0; residual monomer less than 0.5%; average particle size 0.7 $\mu$ ; excellent stability on heating at 300°F for 3 hrs.; excellent light stability and aging characteristics; useful for plastic to paper bonds (7).
Jade 403	Jade Adhesives 2929 Campbell Avenue Chicago, Illinois 60618	Vinyl acetate-ethylene copolymer; viscosity (Brookfield at 20 rpm, 80°F) 6000-7000 cps; solids 50%; no plasticizer, solvent or inhibitor (8).

TABLE II  
LOADING FACTORS FOR PAPER COATED WITH POLY(VINYL ACETATE) EMULSIONS<sup>a</sup>

	Untreated Paper	Airflex 400	Booksaver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403
SINGLE STRIPS <sup>b</sup>									
system weight (g)	1.08	2.58	1.95	2.71	2.85	2.36	1.99	2.08	2.64
adhesive weight (g)	-	1.50	0.87	1.63	1.77	1.28	0.91	1.00	1.56
loading factor (g/cm <sup>2</sup> )	-	0.046	0.027	0.050	0.055	0.040	0.028	0.031	0.048
SANDWICH SAMPLES									
system weight (g)	2.17	3.38	3.00	3.55	3.55	3.44	3.16	3.07	3.49
adhesive weight (g)	-	1.21	0.83	1.38	1.38	1.27	0.99	0.90	1.32
loading factor (g/cm <sup>2</sup> )	-	0.037	0.027	0.043	0.043	0.040	0.030	0.028	0.041

<sup>a</sup> For description of sample preparation see experimental section.

<sup>b</sup> Average of 5 sets of six samples.

TABLE III  
PERCENT WEIGHT LOSS OF POLY(VINYL ACETATE) EMULSIONS ON AGING<sup>a</sup>

Aging Time Days	Adhesive	Airflex 400	Booksaver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403
(23°C)									
1		24.8	20.9	25.0	24.4	24.4	17.9	18.8	20.7
5		37.6	35.6	39.1	36.6	38.8	36.2	41.9	40.3
9		38.2	36.6	40.1	37.5	39.3	38.4	42.2	41.4
16		38.7	37.7	40.8	38.1	39.7	39.3	42.4	41.8
180		39.1	39.9	41.3	38.5	39.9	40.0	42.7	42.2
(70°C)									
1		38.6	36.7	40.8	38.1	39.4	39.2	42.3	40.4
5		38.8	38.4	40.8	38.5	39.8	N.D. <sup>b</sup>	42.9	42.3
9		39.1	39.9	41.3	39.2	39.8	40.4	43.3	42.3
16		39.2	40.1	41.5	38.8	39.9	40.7	43.4	42.4
(95°C)									
1		39.8	39.3	42.6	40.2	41.4	41.4	44.7	44.1
5		40.5	41.5	42.9	40.2	41.5	42.3	45.4	44.3
9		40.4	41.2	43.5	39.9	40.5	42.3	45.3	44.0
16		40.8	42.2	43.7	40.4	41.3	43.1	45.6	44.4

<sup>a</sup> Conditions: 23°C, 50% RH; 70°C, 10% RH; 95°C, <10% RH.

<sup>b</sup> N.D. denotes no data.

TABLE IV

## FOLDING TESTS ON ARTIFICIALLY AGED PAPER-POLY(VINYL ACETATE) ADHESIVE SYSTEMS

DOUBLE FOLDS TO RUPTURE<sup>a</sup>

Aging Time, Days <sup>b</sup>	Adhesive	Airflex 400	Book saver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403	Untreated Paper
0		817±97 (744±97)	235±25	12±4	435±20 (340±40)	165±91 (75±4)	213±26 (197±28)	128±7 (108±10)	956±200 (423±76)	83±9
1		618±76 (600±76)	9±1	1	768±82 (194±58)	806±33 (95±5)	102±11 (99±12)	94±8 (78±8)	799±90 (476±213)	69±14
5		511±45 (448±49)	8±1	2	556±50 (165±28)	507±130 (110±9)	263±128 (90±10)	104±8 (92±8)	1839±595 (266±49)	77±16
9		376±29 (304±30)	4±1	1	592±119 (114±24)	724±90 (82±11)	91±7 (87±4)	130±23 (85±8)	1188±393 (250±52)	83±12
16		453±38 (409±36)	3±1	2	853±81 (105±16)	755±74 (88±5)	129±22 (105±16)	118±7 (92±7)	854±7 (404±78)	82±11

<sup>a</sup> Rupture of the paper-adhesive system. Where the paper ruptured first result is given in parentheses. Average of six samples.

<sup>b</sup> Aged at 95°C and <10% RH. All specimens equilibrated at 23±1°C, 50% relative humidity for 72 hours prior to testing.

TABLE V

BREAKING STRENGTH (Kg) AND ELONGATION (mm) FOR PAPER-ADHESIVE SYSTEMS<sup>a</sup>

## AGED AT 95°C AND &lt;10% RH

Aging Time, Days	Adhesive	Airflex 400 <sup>b</sup>	Book saver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403	Untreated <sup>c</sup> Paper
0		7.2±0.2 (2.9±0.1)	7.2±0.1 (3.2±0.1)	10.7±0.5 (4.0±0.4)	8.7±0.2 (3.2±0.1)	9.1±0.3 (3.3±0.3)	7.3±0.2 (3.2±0.1)	6.6±0.1 (2.6±0.1)	8.3±0.2 (2.9±0.2)	6.4±0.1 (1.4±0.1)
1		8.2±0.1 (2.4±0.2)	10.7±0.2 (2.3±0.1)	13.7±0.6 (2.2±0.2)	8.9±0.2 (3.0±0.1)	9.5±0.2 (3.0±0.1)	9.4±0.1 (3.1±0.1)	7.2±0.1 (2.6±0.1)	9.3±0.5 (2.4±0.1)	6.9±0.1 (1.3±0.1)
5		8.5±0.2 (2.5±0.1)	11.0±0.2 (2.3±0.1)	12.8±0.2 (2.4±0.2)	8.6±0.2 (2.8±0.2)	9.5±0.3 (3.0±0.2)	8.6±0.6 (3.0±0.1)	7.0±0.1 (2.6±0.2)	9.2±0.2 (2.4±0.1)	6.8±0.1 (1.3±0.1)
9		7.9±0.3 (2.2±0.1)	10.7±0.3 (1.9±0.1)	12.9±0.1 (2.1±0.2)	8.5±0.1 (2.4±0.1)	10.3±0.2 (2.9±0.1)	9.2±0.1 (3.1±0.2)	7.2±0.1 (2.6±0.2)	8.5±0.3 (2.2±0.1)	6.8±0.1 (1.1±0.1)
16		8.3±0.3 (2.2±0.1)	11.0±0.2 (2.0±0.1)	13.0±0.2 (1.8±0.1)	9.1±0.2 (2.7±0.2)	10.4±0.3 (3.0±0.1)	9.2±0.2 (2.9±0.2)	7.5±0.1 (2.3±0.1)	8.9±0.2 (2.1±0.1)	7.1±0.1 (1.2±0.1)

<sup>a</sup> System of two paper strips held together by a layer of adhesive.

<sup>b</sup> All measurements are given as the average for six specimens together with "Studentized" standard deviation of the mean. The first number given is the breaking strength (Kg) and the second, given in parentheses, is the elongation (mm).

<sup>c</sup> System consists of two strips of paper with no adhesive.

TABLE VI

REFLECTANCE (%) AT 457 nm OF ARTIFICIALLY AGED<sup>a</sup> PAPER-POLY(VINYL ACETATE) ADHESIVE SYSTEMS  
UNTREATED SIDE

Aging Time Days	Adhesive	Airflex 400	Booksaver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403	Untreated Paper
0		92	90	91	93	94	95	92	93	92
1		90	89	87	90	89	90	90	90	92
5		88	89	84	89	84	88	90	87	92
9		90	87	84	91	87	87	89	89	92
16		88	83	83	89	83	82	86	88	92

<sup>a</sup> Aged at 95°C and <10% RH.

TABLE VII

MUNSELL COLORS<sup>a</sup> OF ARTIFICIALLY AGED<sup>b</sup> PAPER-POLY(VINYL ACETATE) ADHESIVE SYSTEMS

ADHESIVE SIDE

Aging Time Days	Adhesive	Airflex 400	Booksaver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403
0		N9/ white	N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9/ white	N9/ white	N9/ white	N9/ white	N9/ white
1		N9/ white	N9.5/ white	N9/- 10Y9/1 lt. yellow	N9/ white	N9/ white	N9/ white	N9/ white	N9/ white
5		N9.5/- N9/ white	N9/- 7.5Y9/4 white	7.5Y9/4 yellow	N9.5/ white	2.5Y9/2 <sup>c</sup> 2.5Y9/4 orange	2.5Y9/4 <sup>c</sup> orange	N9.5/ white	10Y9/1 white
9		N9.5/ white	N9.5/- 5Y9/4 lt. yellow	5Y9/6 yellow	10Y9/ white	2.5Y9/4 <sup>c</sup> orange	10Y9/1 <sup>c</sup> 2.5Y9/4 orange	N9.5/ white	N9.5/- 10Y9/1 white
16		10Y9/1 off white	10Y9/1 off white	7.5Y9/4 yellow	N9.5/- 10Y9/ white	10YR7/6 <sup>c</sup> orange- brown	10YR7/6 <sup>c</sup> orange- brown	N9.5/- 10Y9/1 white	N9.5/- 7.5Y9/2 lt. yellow

<sup>a</sup> Observed under "Tensor" incandescent illumination.

<sup>b</sup> Aged at 95°C and <10% RH.

<sup>c</sup> Mottled appearance. Darkest color conforms to Munsell designation.



TABLE VIII  
MUNSELL COLORS<sup>a</sup> OF ARTIFICIALLY AGED<sup>b</sup> PAPER-POLY(VINYL ACETATE) ADHESIVE SYSTEMS

Aging Time Days	Adhesive	UNCOATED SIDE							
		Airflex 400	Booksaver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403
0		N9/ white	N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9/ white	N9.5/- N9/ white
1		N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9/ white	N9/ white	N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white
5		N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white
9		N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white
16		N9.5/ white	10Y9/1 off white	10Y9/1 off white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white	N9.5/- N9/ white

<sup>a</sup> Observed under "Tensor" incandescent illumination.

<sup>b</sup> Aged at 95°C and <10% RH.

TABLE IX

COLD EXTRACTION pH OF DRIED POLY(VINYL ACETATE) EMULSION FILMS<sup>a</sup>  
 AGED AT 95°C AND <10% RH

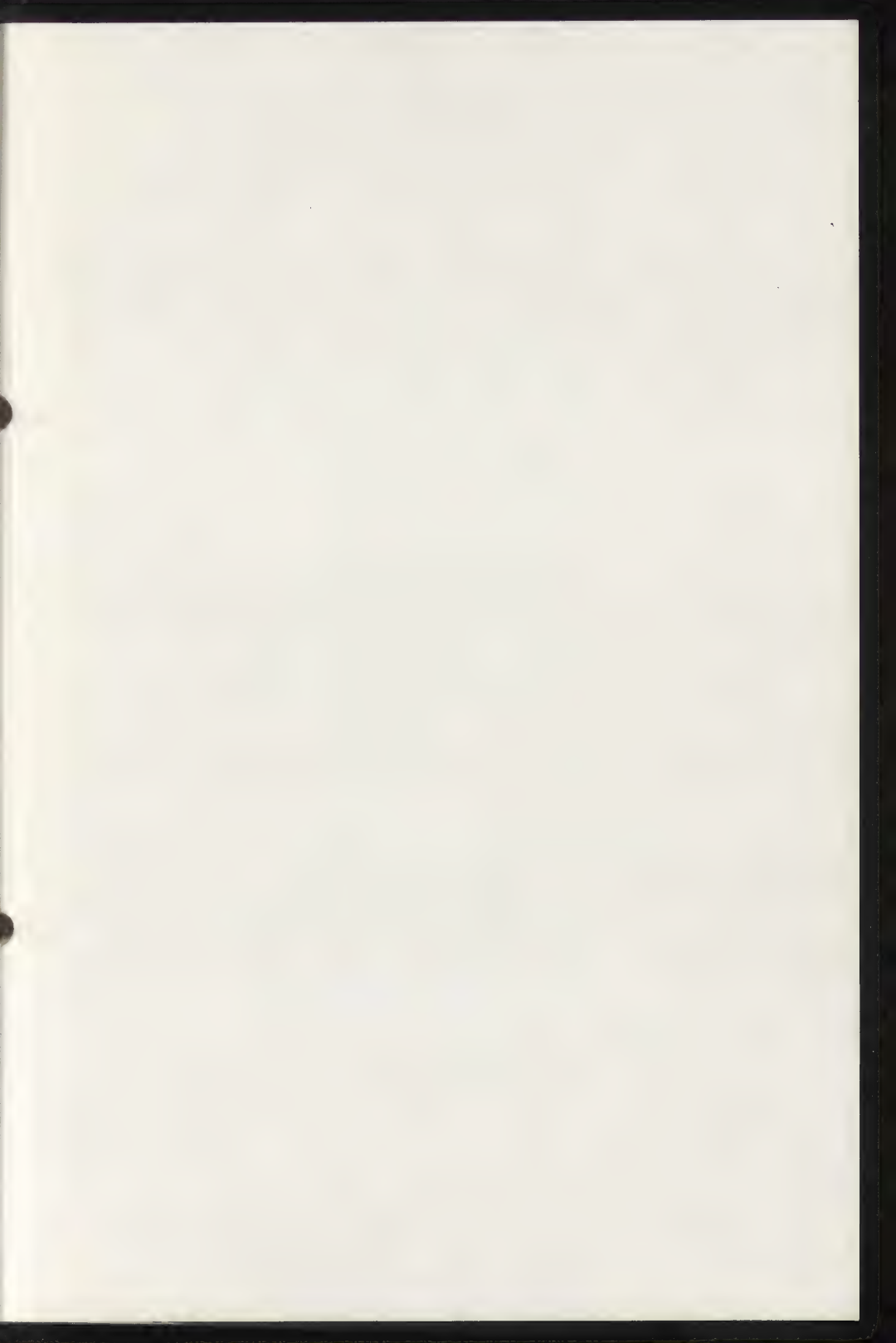
Aging Time Days	Adhesive	Airflex 400	Booksaver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403
0		4.1	5.5	4.4	4.8	4.2	4.6	6.6	4.2
1		4.6	5.7	4.5	4.7	4.3	5.4	7.4	3.2
16		5.9	7.6	4.8	6.2	6.3	5.6	6.7	5.3

<sup>a</sup> The ratio 10 grams adhesive film to 50 ml was maintained for all specimens.

TABLE X

SURFACE pH OF UNCOATED SIDE OF PAPER COATED ON REVERSE SIDE WITH  
 POLY(VINYL ACETATE) EMULSIONS. SYSTEM AGED AT 95°C AND <10% RH

Aging Time Days	Adhesive	Airflex 400	Booksaver	Elmer's Glue All	Elvace 1874	Everflex A	Everflex G	Flexbond 800	Jade 403	Untreated Paper
0		6.1	6.7	6.0	5.7	5.5	4.9	6.2	6.1	6.0
1		6.4	6.6	6.7	6.2	6.4	6.2	5.8	6.3	5.9
5		6.2	6.2	6.7	6.1	6.5	6.3	6.1	6.3	5.3
9		6.4	6.1	6.3	6.1	6.1	6.0	6.0	6.3	5.5
16		6.4	6.2	6.5	6.2	6.5	6.2	5.8	6.2	6.3







## THE INFLUENCE OF LIGHT ON THE GLOSS OF MATT VARNISHES

E. de Witte

Institut royal du Patrimoine artistique  
1, Parc du Cinquantenaire  
1040 Brussels  
Belgium

Summary: The influence of Cosmoloid 80 H on the gloss of four varnishes -- Paraloid®B72, AYAT, Ketone Resin N and dammar -- is investigated. The change of smoothness of the film surface is also recorded. Fundamental differences in distribution and particle size of wax in low molecular weight and high molecular weight varnishes are observed.

## I INTRODUCTION:

When a painting must be varnished, the restorer often must decide whether he has to use a glossy or a matt varnish. Particularly very large paintings or paintings which have to hang in front of windows need matt varnishes. To obtain this matt appearance there are two possibilities: a glossy varnish can be rendered matt by adding matting agents (waxes, silica) to the varnish solution, or by applying a glossy varnish with a spray gun from a great distance. With the last method, the varnish reaches the painting surface as almost dry droplets, it cannot flow into a smooth film readily and thus forms a rough, matt surface.

In this report we started the investigation with varnishes matted by adding a component. We used Cosmoloid 80 H, a micro-crystalline wax specifically recommended as matting agent (1) (2), and a general type of wax for matting mentioned by Hulmer (3). We were especially interested in the evolution of the visual aspect and the change of gloss. It is desirable to know how gloss changes in time. If, for example, we could know that a varnish becomes glossier or more matt within the first hours or days of application, the restorer can take this change into account to obtain the desired gloss, applying the varnish somewhat more matt or glossy initially as may be desired in the long run.

## II EXPERIMENTAL:

### 1. Preparation of varnishes:

Four varnishes, commonly used in conservation, were investigated: Paraloid® B72, Ketone Resin N, dammar, a polyvinyl-acetate (AYAT) (4).

Six solutions of 20% resin in toluene were prepared, each containing increasing amounts of wax (0, 1, 2, 4, 8, 15% by weight based on resin). All solutions were prepared by dissolving the wax in some warm toluene and adding this warm solution to the cold resin-toluene mixture. By cooling down, the wax precipitates in fine particles. Before application, the solution was shaken vigorously.

### 2. Gloss measurements:

To evaluate the gloss of a varnish, it has to be applied on a matt surface. We used microscopic slides painted with a matt red paint. Gloss was measured with a Gardner Portable Glossmeter (60°). A special device was made to insure that always exactly the same area was measured.

### 3. Microscopic examination of the varnish films:

As the former described samples did not allow the microscopic examination of the varnish films, a second series of samples was prepared on aluminum foil.

### 4. Aging:

All samples were aged with a 450-Watt air-cooled xenon lamp. The illumination was 8000 lux; temperature was held constant at 32°C. All samples were half covered with aluminum foil to provide an unexposed control area.

## III RESULTS AND DISCUSSION:

### 1. Evolution of gloss:

a) Non-aged films: first of all we ascertained if there was any change in gloss without exposure to light. As can be seen in Figure I, the gloss of all films increases a few percent during the first hundred hours. This is undoubtedly due to the evaporation of the last traces of solvent and a consequent hardening of the films.

From films based on high molecular weight resins (B72 and AYAT) gloss scarcely changed at all when there was wax present whereas aged films show a peak at about 350 hrs. For unaged dammar there is an almost identical path for wax-and non-wax-containing films. Ketone Resin N without wax shows almost no change in gloss after the initial 100 hrs, but when there is wax present there is a small peak in gloss between the 250 and 600 hrs. of exposure. All these changes in gloss are rather small and almost invisible to the naked eye.

b) Aged films: Figures II and III show the evolution of gloss of B72 and AYAT with varying amounts of wax. For both resins without wax, the gloss increases markedly from 100 to about 350 hrs. After reaching a maximum between 300 and 400 hrs., gloss decreases. Both figures show the stabilizing effect of the wax on gloss. To compare the gloss of an aged and a non-aged film, we included the gloss of the non-aged film without wax (NA). By comparison of this graph with the aged film without wax we can notice the great changes in gloss for B72 with wax in it.

For the polyvinylacetate films we see the same influence of wax on the evolution of gloss. The more wax there is in a film, the less gloss will change during aging.

Figures IV and V give the evolution of gloss of Ketone Resin N and dammar. We see that gloss is much more constant. Both resins have a fairly constant gloss till about 400 hrs., after which gloss decreases, but less sharp than for B72 and AYAT.

## 2. Microscopic Examination:

Gloss is mainly influenced by the smoothness of the surface (5). We wanted to investigate if and how wax influenced the surface of our varnish films. This can be done by investigating the varnish films under a microscope at moderate magnification. Specularly reflected light gives a good image of the surface; transmitted polarized light makes the wax visible.

By comparing both images it is possible to become informed about the influence of the wax particles on the surface appearance. Typical examples are Figures VI and VII of a Ketone Resin N film containing 8% wax. By comparing the places of the wax particles in Figure VII with the irregularities in Figure VI we see that all nobs or bosses are due to the wax particles (spheres of about 10-15 $\mu$  diameter). The same effect can be seen in Figures VIII and IX of a Paraloid®B72 also containing 8% wax. Comparison of the first pair of photographs with the second shows also a fundamental difference between the distribution and the particle size of the wax in a low molecular weight varnish and in a high molecular weight. The wax particles in the B72 are much smaller (1 $\mu$  wide, 10-15 $\mu$  long) but still influence markedly the smoothness of the surface. The photographs also show that the effect of the same amounts of wax is different for

both kinds of varnishes. As in Ketone Resin N and dammar the particles are much larger, they permit a relatively greater surface to remain unchanged. The influence of the particle size and the nature of the wax on the gloss and the stability of a varnish film by means of an electron microprobe as is done in the examination of film surfaces is under investigation.

#### IV CONCLUSION:

Although the investigation concerning the influence of light on the gloss of picture varnishes is far from finished, we can already conclude that for the four varnishes studied, gloss is much more constant when Cosmoloid 80 H is added. This is especially true for the varnishes based on high molecular weight polymers, such as Paraloid®B72 and AYAT. The gloss of these polymers tends to change considerably during aging when no wax is added. Microscopic examination of the varnish films show a difference in size of the wax particles in low and high molecular weight resins.

#### V ACKNOWLEDGEMENT:

The author wishes to thank Mr. Luc Maes for his assistance with the preparation of this publication.

#### VI REFERENCES:

1. H. Ruhemann, The Cleaning of Paintings, New York, F. A. Praeger, 1968, p. 217.
2. H. Lank, "Picture Varnishes formulated with resin-MS2A". The Conservation of Paintings and the Graphic Arts, IIC-Lisbon Congress 1972, p. 215.
3. E. Hulmer, "Notes on the formulation and application of acrylic coatings". The Conservation of Paintings and the Graphic Arts, IIC-Lisbon Congress 1972, p. 211.



4. Polyvinylacetate AYAA and AYAF, of lower molecular weight than AYAT, are more commonly used in the United States -- R. L. Feller, private communication.
5. R. L. Feller, "Problems in the investigation of picture varnishes". The Conservation of Paintings and the Graphic Arts, IIC-Lisbon Congress 1972, p. 201.

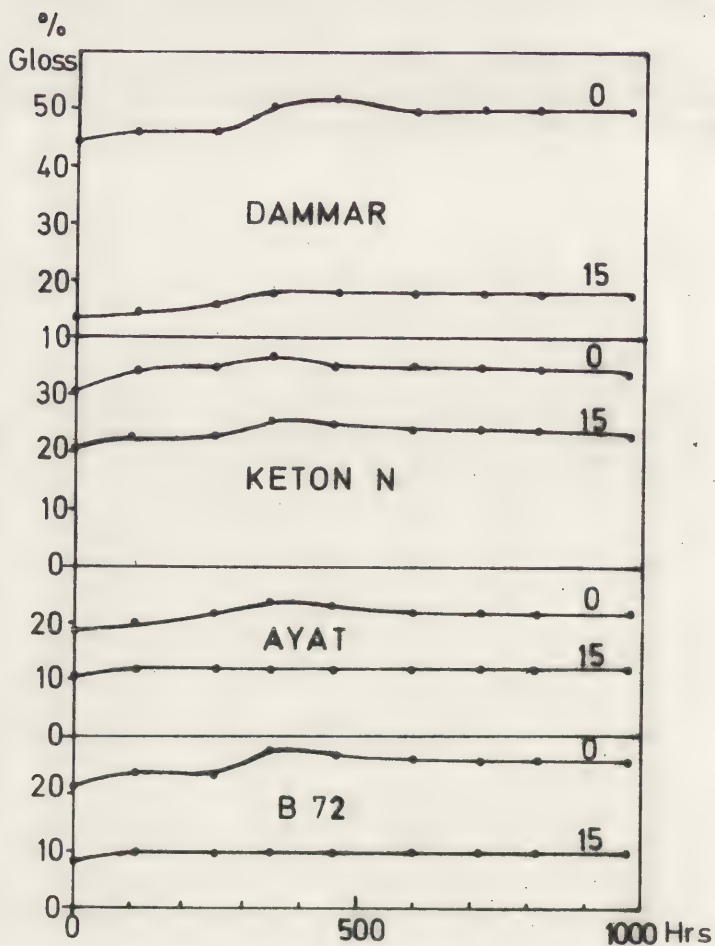


Figure I : Evolution of gloss of four varnishes without aging :  
 Paraloid B 72, AYAT, Ketonresin N, Dammar  
 0 : without wax  
 15 : with 15 % Cosmoloid 80 H

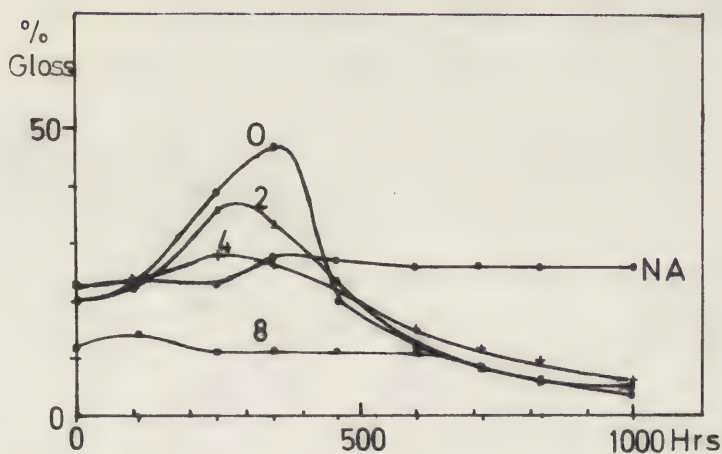


Figure II : Evolution of gloss of a Paraloid B 72 varnish during artificial aging in xenon light.

NA : non aged

4 : 4 % wax

0 : without wax

8 : 8 % wax

2 : 2 % wax

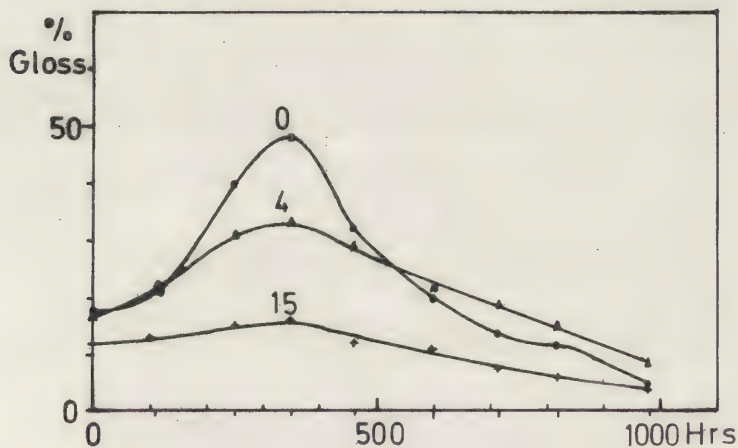


Figure III : Evolution of gloss of a polyvinylacetate varnish during artificial aging.

0 : without wax

4 : 4 % wax

15 : 15 % wax

75/22/6-8

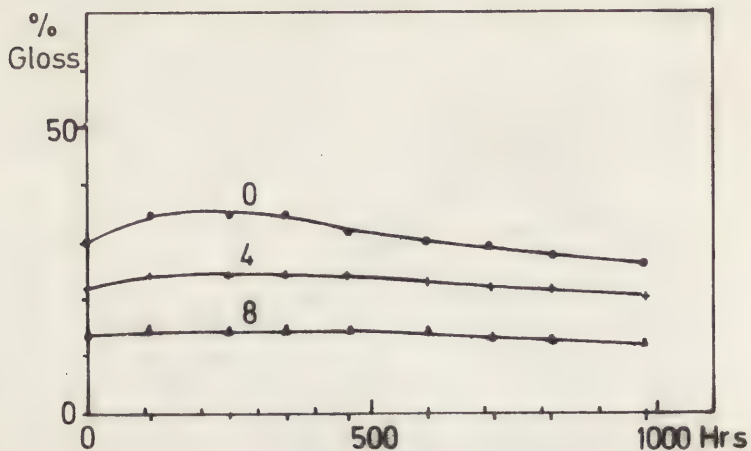


Figure IV : Evolution of gloss of a Ketonresin N varnish during artificial aging.

0 : without wax

4 : 4 % wax

8 : 8 % wax

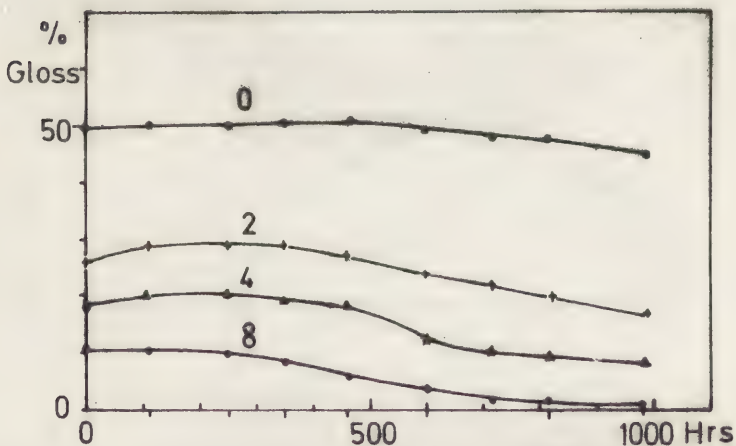


Figure V : Evolution of gloss of a Dammar varnish during artificial aging

0 : without wax

4 : 4 % wax

2 : 2 % wax

8 : 8 % wax



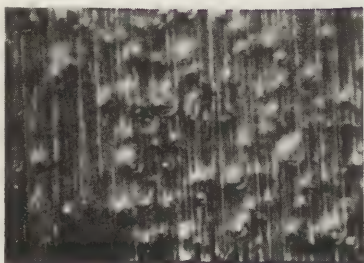


Figure VI : Surface of a Ketonresin N varnish containing 8 % wax



Figure VII : Distribution of wax in the varnish of fig. VI

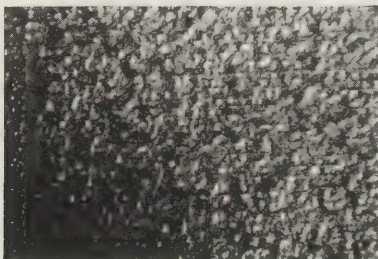


Figure VIII : Surface of a Paraloid B 72 varnish containing 8 % wax

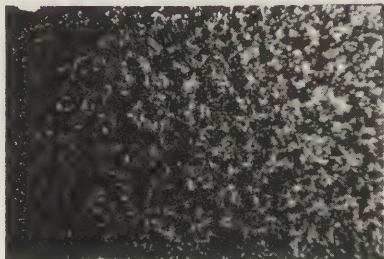


Figure IX : Distribution of wax in the varnish of fig. VIII



## EXAMEN CHIMIQUE D'UN VERNIS DE LA FIN DU 18<sup>ème</sup> SIÈCLE

### APRES VIEILLISSEMENT NATUREL SUR UN TABLEAU

Jean Petit

Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée

C.N.R.S.

2 à 8 Rue H. Dunant

94320 Thiais

France

#### Résumé

Le rapport présenté traite de l'examen d'un vernis ayant vieilli sur un tableau pendant au moins un siècle et demi. Ce travail a été rendu possible à la suite d'une opération de dévernissage, permettant au chimiste de disposer d'une quantité relativement importante de substance.

Les principaux faits mis en évidence, en dehors de la forte coloration sont l'élévation importante de l'acidité qui a permis une réaction de dissolution partielle d'éléments de la couche picturale, comme le plomb et le fer, agissant alors comme catalyseurs d'une oxydation ultérieure du vernis.

Cette oxydation est ici poussée très loin, car on rencontre des acides solubles dans l'eau.

Le vernis était selon toute vraisemblance, initialement constitué par du mastic et le dévernissage a mis en évidence une couche sous-jacente de nature protéinique, sans doute du blanc d'oeuf.

L'étude complète visant la détermination des substances colorées n'est pas terminée et sera poursuivie.

L'auteur met l'accent sur l'importance de la coopération entre conservateur, restaurateur et chimiste, indispensable pour ne pas affirmer des contre-vérités.

#### Introduction

D'une façon très générale, l'examen scientifique d'un tableau met en oeuvre des méthodes physiques non destructives, souvent utilisables sur l'ensemble de la surface du tableau (Radiographie, rayonnement infrarouge et ultraviolet, etc) donnant de précieux renseignements sur la facture de l'oeuvre d'art.

Les examens chimiques restent, à juste titre, la terreur de tous les conservateurs, car ils nécessitent obligatoirement un prélèvement. Ce dernier ne peut être que ponctuel et dans des zones en général peu intéressantes du tableau. Les techniques analytiques modernes sont susceptibles de donner de multiples renseignements, mais trop souvent leur excès de sensibilité devient presque un défaut en l'occurrence, car les résultats sont inexploitables et surtout ne sauraient être valables pour toute la surface du tableau.

A l'occasion d'une opération de dévernissage effectuée dans les ateliers de restauration du Musée du Louvre, nous avons eu la bonne fortune de pouvoir entreprendre une importante étude sur la constitution actuelle d'un vernis déposé d'un tableau ayant naturellement vieilli pendant au moins 159 ans.

#### Identification du tableau

Le tableau dont il s'agit représente Marius à Minturnes, par Jean Germain Drouais (1763 - † 1788 à Rome).

Cet artiste était à Rome en 1785 dans l'atelier de David d'où il a envoyé Marius à Minturnes (1785 - 1788).

Le tableau est entré au Musée du Louvre en 1816 où il n'a subi aucune intervention depuis cette date.

Ses dimensions sont : 2,71 m x 3,65 m

#### Enlèvement du vernis

Cette opération a été faite par les soins du regretté Linard au moyen d'essence d'aspic qui a donné d'emblée toute satisfaction. Les produits d'essorage des tampons ont été rassemblés et c'est sur cette base de départ que l'analyse ci après a été entreprise.

#### Remarques générales à propos d'une telle analyse

En premier lieu, toute idée d'analyse quantitative doit être rejetée, car elle serait non significative par suite des interactions entre vernis et couche picturale qui n'ont pas manqué d'intervenir au cours du temps.

En deuxième lieu, il s'agit de bien savoir les renseignements que l'on veut obtenir, la substance n'est pas indéfiniment renouvelable et les méthodes à utiliser seront différentes suivant les questions posées. Dans le cas présent, l'idée obsessionnelle du chimiste sera : quelle est la nature exacte des produits colorés formés et la suite des réactions pouvant leur donner naissance ? l'idée du conservateur sera : quelle est la nature du vernis utilisé ? n'existe-t-il pas des substances qui ne donnent pas lieu à de tels inconvénients tout en conservant les propriétés connues ?



Sous cette forme, il nous apparaît que le problème est nettement posé et que les connaissances réciproques seront du plus haut intérêt pour chacun, en faisant de part et d'autre l'effort de compréhension mutuel absolument indispensable, même s'il s'agit d'avouer clairement son ignorance pour des motifs valables.

En troisième lieu, tout ce qui va suivre ne saurait être érigé en méthode générale d'analyse d'un vernis : les connaissances générales du chimiste sont là précisément pour éviter tout erreur préjudiciable à l'obtention du renseignement et, pour éviter toute fausse interprétation à celui qui l'a questionné ainsi qu'à ses successeurs.

Moyennant ces précisions, il est possible d'aborder l'étude technique proprement dite.

#### Aspect de la substance à analyser

L'échantillon se présente à la vue comme un vernis très brun, presque noir, visqueux, trouble et fortement poissant. Son odeur est celle de l'essence d'aspic, provenant de l'opération de dévernissage et dont il subsiste une quantité certainement importante.

Ce fait n'est pas à négliger pour la suite des opérations, car il sera nécessaire de se débarrasser de l'excès de ce solvant de constitution complexe, risquant de perturber les résultats.

Des réserves s'imposent immédiatement, car ce solvant bien connu peut lui-même s'oxyder au cours de l'opération de dévernissage et amener la présence de corps qui n'existaient pas initialement dans la structure du vernis.

#### Recherche de certains éléments métalliques dissous

Il peut sembler paradoxal de rechercher la présence de métaux dans un vernis, mais plusieurs raisons militent en cette faveur. Pour ne citer que les deux principales, nous pouvons citer :

- a) l'usage acharné des siccatifs par de nombreux artistes ou vernisseurs au cours des siècles.
- b) La réaction inéluctable entre les constituants acides d'un vernis et certains pigments.

Les opérations analytiques ont été faites sur le produit brut, faisant apparaître nettement la présence de plomb et de fer.

Le manganèse est aussi présent, mais moins massivement.

La recherche du cobalt est totalement négative.

D'autres éléments auraient pu être recherchés, mais quelle aurait pu être leur signification ?

Ces métaux trouvés sont des constituants classiques rencontrés dans les oeuvres d'art et si nous avons recherché le cobalt sans succès, c'est par suite de sa présence systématique dans les siccatifs actuels.

Toutes ces identifications ont été faites par des opérations chimiques classiques, mais rien ne s'opposait à utiliser des méthodes modernes ou de pointe comme la spectrographie d'émission dans le domaine du visible, de l'ultraviolet ou des rayons X, la fluorescence X, la spectrophotométrie d'absorption atomique, etc.

Supposons qu'une de ces méthodes nous ait révélé en plus la présence de petites quantités de nickel : aurions nous le droit de conclure que nos prédécesseurs travaillaient dans l'acier inoxydable ?

L'excès de sensibilité peut devenir un défaut pour une méthode : ainsi l'activation par neutrons permet de mettre en évidence des quantités infimes de germanium dans un oxyde de zinc, mais le plomb échappe totalement à la méthode.

Il convient donc de respecter une certaine prudence.

D'où pourraient provenir les trois métaux reconnus ?

En toute logique, une réponse exacte et indiscutable ne peut être donnée par l'analyste que s'il peut questionner le vernisseur, le fabricant de vernis et le fournisseur de matières premières. Ceci est bien sûr hors de propos et il n'est possible que de faire des hypothèses dont certaines seront exactes et d'autres fausses, sans pouvoir faire un choix définitif.

La présence des éléments trouvés ne peut être que voulue ou fortuite.

On peut supposer que les éléments plomb et manganèse ont été volontairement introduits dans le vernis utilisé sous forme de siccatif. Ceci est très plausible.

On peut supposer que seul le plomb a été volontairement introduit et que le manganèse, en plus faible quantité, provient d'une brosse souillée ou d'un récipient mal nettoyé. Ceci est aussi très plausible.

On peut supposer que le plomb et le manganèse résultent de l'action du vernis sur certains pigments de la couche picturale. Ceci est aussi fort plausible.

Quant au fer, ses origines peuvent être très diverses :

- Réaction du vernis avant utilisation avec des récipients de chauffage ou de conservation.

- Réaction du vernis après application sur un pigment à base de fer.
- Fer apporté sous forme de poussières de rouille sur la surface du vernis au cours du temps.

Le chimiste qui se respecte ne saurait trancher entre toutes ces hypothèses aussi valables les unes que les autres...

### Examen du vernis lui même

#### 1° - Nature du trouble

Les produits en notre possession présentant un trouble notoire, le premier soin du chimiste sera d'opérer sur des phases homogènes, par exemple en provoquant la dissolution des corps en suspension.

Cette opération n'a donné aucun résultat, même en opérant avec des solvants très puissants et à l'ébullition. Devant un tel échec, le vernis a été dilué dans du dioxanne et l'ensemble soumis à la centrifugation.

Dans de telles conditions, nous obtenons une solution surnageante parfaitement limpide et des culots de centrifugation qui sont remis en suspension dans le dioxanne et centrifugés de nouveau jusqu'à ne plus abandonner de produits solubles.

Par examen microscopique immédiat, nous constatons la présence d'un d'une multitude de petites écailles transparentes, très minces, aux angles acérés, de couleur jaunâtre et ressemblant à des éclats de verre brisé.

Après séchage à la température ambiante, des examens ultérieurs ont été pratiqués sur ces produits.

La calcination met en évidence une quantité importante de fer et de plomb, mais au cours de cette opération, les corps volatils formés ont l'odeur caractéristique des protéines pyrolysées.

La recherche ultérieure de l'azote est fortement positive.

Cette partie protéinique, enlevée lors du dévernissage, ne risquait guère d'être soluble dans les solvants organiques !

Quelle peut être son origine ? Tout en faisant les réserves d'usage, de nombreux artistes avaient l'habitude, avant de vernir, d'étaler une couche mince de blanc d'oeuf sur la couche picturale, vraisemblablement pour éviter des embus ultérieurs.

#### 2° - La résine

##### a) Observations directes



Par évaporation à l'étuve à 105° pendant 24 h de la solution limpide dans le dioxanne, ce dernier est complètement séparé d'une masse résinoïde transparente de coloration brun rougeâtre.

Sur cette masse résineuse il est possible de mettre encore une fois en évidence la présence de plomb et de fer par calcination.

Avant toute idée de recherche particulière sur la constitution même de cette résine, il nous a paru intéressant de rechercher en premier lieu si des données spectrales simples dans le domaine du spectre visible étaient susceptibles de fournir des renseignements utiles sur la nature de sa coloration.

Dans cette intention, une mince couche de résine a été déposée (par évaporation de la solution dans le dioxanne) sur une plaque de quartz et le spectre de transmission enregistré.

Cette transmission n'est pas linéaire en fonction de la longueur d'onde : pratiquement nulle dans le violet, elle croît rapidement dans le bleu et le vert pour se stabiliser dans le rouge.

En déposant une seconde couche de résine, la nouvelle courbe se déduit facilement de la première, avec prolongation de l'opacité vers les grandes longueurs d'onde, sans qu'aucun accident particulier permette d'en tirer une conclusion valable, mettant en évidence une structure spéciale (colorant naturel ou synthétique).

On ne retrouve en fait que le phénomène général de coloration des résines de toute nature (1) pour lequel aucune explication, autre que de vagues concepts liés aux réactions d'oxydation n'a pu être donné jusqu'ici, faute de pouvoir isoler avec certitude les espèces chimiques responsables.

Estimons nous encore heureux de tomber dans le cas général !

Dans la même intention, nous avons établi un spectre de transmission dans l'infrarouge, méthode universellement connue pour les données structurales qu'elle permet de déceler.

La seule conclusion valable qui puisse être avancée est que nous sommes en présence d'un produit très oxydé par suite de l'importance exagérée des bandes d'absorption dues aux fonctions hydroxylées, carboxylées et carbonylées.

En résumé, l'analyse spectrale directe du vernis ne nous procure dans ce cas aucune information que nous ne connaissions déjà ou susceptible d'être exploitée utilement. Force est donc de se rabattre vers une étude chimique.

#### b) Plan de l'analyse chimique

Compte tenu des renseignements confirmés ci-dessus, il doit être



possible de séparer, en premier lieu, les constituants acides et les constituants neutres d'une telle résine et de les étudier séparément. Cette assertion très simple se heurte cependant à certaines difficultés :

1°- Il reste à coup sûr des constituants lourds de l'essence d'aspic dans la résine, et ils ne sauraient y être intégrés sous forme de constituants primaires du vernis.

2°- Nous sommes dans la chimie des terpènes, dans laquelle les esters, constituants neutres d'une résine sont trop souvent très rebelles aux réactions classiques de saponification.

Compte-tenu de ces deux remarques dans tout ce qui suit, 8 g de résine solide ont été traités par 10 g de potasse en solution dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau et l'ensemble maintenu à l'ébullition pendant quatre heures. Après refroidissement, les produits neutres sont extraits à l'éther et les acides précipités de la solution restante par adjonction d'un excès d'acide chlorhydrique, dans toutes les conditions habituelles d'une telle opération.

Nous obtenons ainsi quatre fractions, dont l'étude n'est pas achevée actuellement, mais dont on peut donner ici les premiers résultats constitués distinctement :

- 1 - Produits neutres
- 2 - Acides solubles dans l'éther
- 3 - Acides insolubles dans l'éther
- 4 - Solution aqueuse acide.

Une analyse chimique, simple ou complexe, sans la moindre indication historique, artistique ou technologique ne pourrait à ce point qu'aboutir à une impasse totale ou s'étaler sur plusieurs années d'un travail constant.

Les caractères primaires du vernis prouvent immédiatement qu'il ne s'agit ni de vernis à l'huile, ni de bitume et qu'il ne contient pas une résine à caractère de vieillissement irréversible. Compte tenu de la certitude de son époque d'application, il ne saurait non plus s'agir de résines synthétiques modernes.

A quoi donc pouvons nous avoir affaire ?

Avant tout il est normal de penser aux résines naturelles du bassin méditerranéen dont l'éventail est vite parcouru : Térébenthines diverses, sandaraque et mastic en sont les principaux représentants.

La route des épices et des drogues aurait pu aussi amener la présence de gomme-laque ou de résines étranges, beaucoup mieux connues actuellement.

L'auteur de ce texte ayant examiné le tableau avant sa restauration a pu constater l'état normal de son vernis, hormis la généralisation de sa coloration foncée; ceci fait rejeter certaines hypothèses

75/22/7-8

ses pour n'en retenir que deux principales.

La résine du vernis peut être du mastic ou éventuellement un mélange de mastic et de sandaraque. (La sandaraque pure aurait montré d'autres genres d'altérations).

A notre époque, nous savons que la sandaraque est essentiellement constituée par l'acide sandaracopimarique, monoacide de formule brute  $C_{20}H_{30}O_2$ , isomère des acides primariques et abiétiques rencontrés dans la colophane, entre autres.

Le mastic a une composition assez différente : il comprend à la fois des constituants acides et des composés neutres.

Parmi les constituants acides, on rencontre principalement l'acide masticadénonique, monoacide cétonique terpénique tétracyclique de formule brute  $C_{30}H_{46}O_3$ , un autre acide de même formule brute mais pentacyclique : l'acide oléanonique. Parmi les produits neutres, le plus important est le tirucallol, alcool terpénique tétracyclique de formule brute  $C_{30}H_{50}O$ .

Ces différences de composition chimique sont suffisantes pour expliquer les comportements spécifiques de chacune des résines, mais il est hors de propos de s'attarder ici sur toutes les particularités.

Revenons donc aux fractions à étudier :

En premier lieu, la fraction neutre 1 a été comparée pour le spectre infrarouge à celui de la fraction neutre obtenue à partir de mastic authentique traitée dans les mêmes conditions. L'ensemble des bandes caractéristiques s'y retrouve tout au long du spectre, avec cependant des intensités différentes, principalement pour la bande hydroxylée beaucoup plus profonde, de même que pour la bande carbonylée dont la présence peut être considérée comme normale dans le produit de dévernissage, mais totalement aberrante dans le produit issu du mastic, au su de nos connaissances actuelles : d'autres études semblent s'imposer !

On peut également repérer quelques bandes rencontrées normalement dans le spectre de l'essence d'aspic, ce qui n'est pas pour surprendre vu la méthode utilisée. Il faut bien noter que la bande carbonylée du produit de dévernissage est totalement différente en position et en intensité de celle de l'essence d'aspic qui s'y trouve voisiner et qu'elle coïncide exactement avec celle des produits neutres du mastic.

Ce simple examen amène une forte présomption en faveur d'une présence de mastic dans le vernis.

Les fractions acides isolées sur le seul critère de solubilité ou d'insolubilité dans l'éther, 2 et 3, se présentent sous forme de

poudres brunâtres dont les spectres infrarouges, comparés à celui des acides du mastic pur, ne permettent absolument pas de tirer la moindre conclusion sinon que nous sommes dans les trois cas en présence d'acides non aromatiques !

La méthode physique se révélant impuissante, il a bien fallu en passer par des méthodes chimiques et détruire un peu des produits pour mieux les connaître.

Dans le cas particulier, les identifications les plus simples consisteront à déterminer l'indice d'acide de ces produits, ainsi que leur composition élémentaire en carbone et en hydrogène par exemple

Dans le cas des acides 2, nous avons trouvé :

I.A. = 238 , C % = 69,3 , H % = 8,0

Les acides 3 répondent aux caractéristiques suivantes :

I.A. = 165 , C % = 66,8 , H % = 7,6

Ces résultats sont intéressants à comparer avec les données théoriques concernant des acides en  $C_{20}$  (type abiétique) :

I.A. = 185 , C % = 79,47 , H % = 9,93

ou en  $C_{30}$  (type masticadiénonique)

I.A. = 123 , C % = 79,12 , H % = 10,10

On doit constater le fait symptomatique suivant : dans les deux cas, la teneur en carbone a baissé considérablement par rapport aux corps initiaux présumés, prouvant en tout état de cause une oxydation profonde.

Il est bon de mentionner ici un fait expérimental important : la fraction 2 contient des acides solubles dans l'eau dont l'étude n'est pas encore entreprise.

L'ensemble de cette étude reste à nos yeux beaucoup trop sommaire et fort heureusement elle pourra être développée, car elle est loin d'être satisfaisante pour le chimiste qui ne s'est contenté en fait que de résultats à la fois globaux et fragmentaires. Globaux en ce sens qu'aucune espèce chimique n'a été réellement séparée, fragmentaires car sous cette forme, aucune conclusion absolue sur l'ensemble du problème ne peut être avancée avec un degré de certitude suffisant. Si la conservation est une longue patience, la chimie l'est également et on peut tout de même tirer des conclusions partielles, mais sûres.

### Conclusions

Au cours de ce travail, nous avons cherché à montrer à quel point



la collaboration entre conservateur, restaurateur et chimiste peut et doit être fructueuse, par suite des lumières que chacun peut projeter sur l'autre.

Deux faits sont à retenir : le vernis vieilli de ce tableau contenait deux éléments favorables à son oxydation : le plomb et le fer. L'opération de dévernissage a pu mettre en évidence l'emploi par l'artiste d'une couche intermédiaire que la technique des coupes aurait sans doute laissé échapper.

Sur la constitution même du vernis, une technique d'approche a pu être mise au point dans ce cas particulier et sans être poussée ici jusqu'à son terme, elle doit permettre d'autres études similaires en tenant compte des obstacles rencontrés, obstacles purement techniques ou expérimentaux qui risquent de laisser planer le doute sur la certitude des résultats.

Dans l'état actuel de cette analyse, il existe de très fortes présomptions pour que le vernis initial fut constitué essentiellement par du mastic, mais une certaine prudence doit se manifester vis à vis de cette assertion.

Il convient de bien préciser ici que ce travail n'est pas terminé et donnera lieu à d'autres publications, en espérant surtout contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation et de jaunissement des résines naturelles, avec les répercussions possibles sur la conservation des oeuvres d'art.

#### Remerciements

Il nous est agréable de remercier ici la Direction des Musées de France, la Direction du Musée du Louvre, le Service de Restauration des Peintures du Musée du Louvre pour l'ensemble des renseignements précis et de la documentation qui nous a été fournie. Nos remerciements vont aussi à la bienveillante autorisation accordée par la publication de ce modeste mémoire. Enfin, nous ne saurions oublier le principal artisan de cette étude, notre ami regretté Linard, dont les connaissances profondes du métier, assorties d'une amitié à toute épreuve, ont permis d'en savoir utilement beaucoup plus qu'il n'est ici rapporté.

#### Référence

1) M.A. KARAGUEUZOGLOU et C. MILLET

Le contrôle de la coloration des résines

Etude colorimétrique et mise au point d'une méthode

Double Liaison 1969, n° 170, pp 517 à 533.



VERNIS À RETOUCHER POUR LA PEINTURE À BASE DE RÉSINES  
SYNTHÉTIQUES

I.V. Nazarova

WCNILKR.  
10, Khrestyanskaya pl.  
Moscow, J-172  
109172, URSS

Les matériaux des conférences internationales ainsi que les travaux effectués en Union Soviétique, permettent de constater que les techniques et les possibilités de la conservation et de la restauration des oeuvres d'art subissent de profondes modifications, grâce à l'emploi des matières synthétiques. Les derniers peuvent être utilisées, par exemple, comme vernis de peinture, adhésifs, matières de fixation et d'imprégnation et comme produits conservants.

Grâce aux progrès de la chimie de polymère, les restaurateurs ont dans leur disposition un large choix des matières synthétiques, dont l'emploi exige nécessairement des connaissances complémentaires concernant les propriétés et le comportement des composés à haut poids moléculaire.

Le présent rapport a pour but d'examiner la question, quelles sont les propriétés, dont doivent posséder les matières synthétiques, employées dans la peinture comme vernis de revêtement.

Le problème de l'élaboration des nouveaux vernis à retoucher pour la peinture, surtout pour celle à la

détrempe, c'est un problème particulièrement ardu. L'huile de lin cuite et certains vernis à l'huile deviennent sombres et craquent avec le temps, moins longue, que la vie de l'oeuvre d'art. En effet, la composition des résines naturelles (de l'huile de lin cuite) est extrêmement compliquée, son contrôle est très difficile à réaliser, les processus d'oxydation et de destruction en sont assez spontanés. De ce fait, la pellicule de vernis devient fragile, jaune, puis - noire et perd presque entièrement sa solubilité.

La principale fonction du vernis à retoucher, comme l'a formulé R.Feller, c'est un revêtement protecteur:

- a) contre la poussière et l'usure à l'abrasion;
- b) la pellicule à vernis doit posséder une certaine réserve d'élasticité afin que, lors des mouvements naturels de la couche picturale, des craquelures et fentes ne se forment pas sur sa surface;
- c) contre le vapeur d'eau, solvants organiques et gaz;
- d) contre les rayonnements de toutes sortes.

Un polymère synthétique, plus précisément, sa solution dans un solvant organique doit répondre aux exigences, avancées devant les vernis de revêtement, formulées dans plusieurs ouvrages. Notamment, en Italie en 1967 ont été publiées les exigences, émises aux vernis de nouveaux type, destinés à protéger la peinture:

- 1) Le vernis doit être transparent, incolore et doit absorber des rayons ultraviolets.
- 2) La composition du vernis doit être connue.
- 3) La résine pour fabrication du vernis doit être élastique, mais pas trop visqueuse.
- 4) La résine doit être soluble dans de tels solvants, (volatilité) pour que son application soit correcte

du point de vue technologique.

5) Le revêtement de vernis doit être réversible, c'est-à-dire doit rester soluble (ou gonflant) dans les solvants organiques pendant un certain temps, et, au besoin, assez longtemps.

Examinons donc, lesquels des filmogènes sont capables de mieux répondre aux exigences requises. Ici il y a deux aspects à étudier: les propriétés du polymère (résine) et celles du vernis, qui constitue une solution du polymère dans un diluant organique.

D'abord, analysons les propriétés du polymère. En raison d'exigence de réversibilité, l'emploi des polymères dans ce domaine est limité aux polymères thermostables. Ces derniers sont des molécules linéaires, sans aucuns groupes latéraux fonctionnels, capables d'entrer en réaction de durcissement tridimensionnel.

Afin d'assurer la principale fonction du vernis à retoucher - le revêtement protecteur - il est nécessaire d'employer les polymères résistants aux intempéries, dont tous les processus de vieillissement évoluent d'une manière extrêmement lente. La molécule du polymère ne doit pas, autant que possible, comprendre des groupes d'atomes, capables de s'oxyder facilement et de se détériorer. La pellicule du vernis doit être résistante à l'eau, au gel, doit laisser passer de la lumière visible (être transparente et ne pas jaunir), cependant en absorbant l'ultraviolet, elle doit préserver la couche picturale contre l'action de ces rayons.

Les propriétés mécaniques d'une pellicule de polymère dépendent d'une série de facteurs, à savoir: de la nature du polymère, de son poids moléculaire et des propriétés du solvant, dans lequel se passe le processus de formation du film. La pellicule du vernis de



revêtement, conformément aux exigences, doit avoir une réserve d'élastisité, permettant toutes variations de la couche picturale. C'est pourquoi à cette fin ne peuvent être employés que les polymères, dont les poids moléculaires ne dépassent pas 100.000. Dans les cas, quand les poids moléculaires sont plus hauts, on observe une augmentation indésirable de la sûreté de la pellicule (jusqu'à fragilité) et de la viscosité de la solution à la même concentration du polymère, ainsi que le ralentissement du processus de dissolution.

La caractéristique importante du polymère, dépendant de sa nature et de poids moléculaire, est le soi-disant "point de transition vitreuse", à lequel le polymère passe de l'état solide à l'état de haute élasticité. En qualité de vernis à retoucher pour la peinture ne peuvent être employés, que des polymères, dont le "point de transition vitreuse" est au-dessus de la température ordinaire. Si ces conditions ne sont pas respectées, la pellicule du vernis devient trop visqueuse, sans dureté superficielle et absorbant de la poussière.

Les propriétés d'un solvant qu'on utilise pour l'application de la pellicule du polymère a une grande importance dans le problème de la mise au point des vernis à base de résines synthétique, car ce sont elles, qui déterminent, dans quelle mesure l'application d'un vernis conformera à des règles technologiques. En effet, le restaurateur dans sa pratique, est habitué à un vernis, d'une viscosité déterminée, demandant un temps bien connu pour sécher jusqu'à l'état de décollage ou de celui de séchage complet. Toutes ces propriétés du vernis sont fonction de celles du solvant organique, dans lequel la résine est dissoute.



La température de l'ébullition et la volatilité du solvant doivent être telles, quelles sont nécessaires pour que le processus de séchage du vernis prenne un temps optimum. La viscosité du vernis, à la même concentration de la résine sèche, se varie suivant le solvant utilisé. Le processus de dissolution, c'est un processus thermodynamique et son succès dépendra du degré d'affinité entre le polymère et le solvant, d'après une règle bien connue: "le semblable se dissout dans le semblable".

Ensuite, une condition tout à fait indispensable - c'est l'inertie du solvant employé à l'égard de tous les composants d'une oeuvre d'art. Etant donné que la plupart de résines synthétiques sont solubles dans des solvants très actifs, capables d'entraîner, par exemple, un gonflement du liant de la peinture à l'huile (et de celle à la détrempe, dans une moindre mesure), la liste de compositions possibles se trouve brusquement réduite. L'inventaire de solvants des vernis pour la peinture à l'huile semble doit être réduite jusqu'aux représentants de l'essence (white spirit) et térébenthine (pinènes).

Outre cela, il est nécessaire, que les solvants utilisés ne soient pas toxiques et inflammables.

L'adhésion de la pellicule du vernis à la surface de la couche picturale, s'est une propriété essentielle du vernis; plus haute est le pouvoir adhésif, plus la pellicule du vernis est capable de remplir sa principale fonction - protection de la peinture. Il est peu vraisemblable, que cette condition ait pu réduire le cercle de résines synthétique convenables pour être employées, car celles-ci, fabriquées par l'industrie chimique de peintures, possèdent une assez forte adhésion envers de supports de toutes sortes. Et cela sur-

tout, si ce support se présente une couche picturale, formée de pigments et de liant, comme dans notre cas.

S'écartant un peu des aspects purement chimiques, effleurons les propriétés décoratives de la surface du vernis. La couleur et l'éclat brillant sont considérés comme des propriétés décoratives de base. On sait, qu'il existe presque sept variétés d'éclat, liées dans une certaine mesure avec des microaspérités de la surface, ce qui, à son tour, dépendra des propriétés de la résine utilisée. On peut obtenir les surfaces assez brillantes en utilisant des résines au poids moléculaire bas, assez mobiles lors du processus de séchage du vernis, ce qui les permet de niveler les microaspérités de la surface de peinture. Un polymère de haut poids moléculaire ne présente pas un fort éclat brillant puisqu'il durcit très vite en séchant, et puis, quand le vernis demi-sec perd sa mobilité, toutes les aspérités de la surface de peinture paraîtront à la surface de vernis. Dans les cas, si la pellicule du vernis a un éclat brillant superflu (souvent sur la température), on peut recourir à des additions dépolies, qui font diminuer le degré d'éclat.

En parlant des propriétés décoratives du vernis, on ne peut pas passer sous silence l'indice de réfraction du vernis ( $n$ ). Cette indice caractérise la valeur de déviation d'un rayon de la lumière pénétrant dans la substance du milieu ambiant. Théoriquement, l'indice de réfraction du vernis peut influencer sur l'aspect extérieur de la peinture, et plus est sa grandeur, plus est son influence. Cependant, ces changements sont minimes en comparaison avec les différences de l'éclats brillants, dues à la surface du vernis soit lisse, soit grumeleuse.

En ce qui concerne la couleur de la pellicule du vernis, son absence complète, c'est-à-dire, une pellicule transparente, donne des teintes "froides", qui ne sont pas aimées par restaurateurs. Les teintes "chaudes" sont produites par des vernis tirant sur le jaune, et ce dernier, lors du vieillissement, ne devient pas plus prononcé.

En conclusion on voudrait dire, que lors de la mise au point de nouvelles compositions des vernis synthétiques, on doit chercher à en conserver toutes les qualités des résines naturelles, et à éliminer leurs défauts. Parmi des résines synthétiques, dont disposent actuellement les chimistes de peintures et de vernis, ce sont des résines alkyds, qui se trouvent plus proches à des résines naturelles. Les résines alkyds se représentent des polyéthers insaturés, modifiés aux huiles grasses - composant de base des résines naturelles; ils se dissolvent dans les mêmes solvants que les résines naturelles, en formant des solutions assez semblables. Mais le composé des résines alkyds peut être réglable, et leurs propriétés - sont sujettes au contrôle.

Les résines alkyds modifiées, dont les propriétés peuvent être modifiées suivant les domaines de leur application, méritent, à notre avis, une attention particulière. Ainsi, on a obtenu des résines alkyds possédant des résistances à l'eau et aux intempéries. De pareilles résines peuvent être employées avec succès comme vernis de revêtement pour la peinture. Le vieillissement artificiel des pellicules de résines alkyds, ainsi que celles de résines naturelles (dammar, mastics, gomme-laque), effectué par nous dans des conditions de laboratoire, a montré que les résines synthétiques dépassent de quelques fois les résines naturelles par sa



75/22/8-8

résistance aux processus suivants: perte d'éclat brillant, degré de jaunissement, perte de la solubilité, transparence à UV, fendillement etc.

En résumé, on peut dire, que l'industrie chimique moderne a dans sa disposition les matières susceptibles d'aider les restaurateurs, et c'est l'affaire des chimistes, travaillant dans le domaine de restauration, les accorder ces possibilités dans un brève délai.



## PROBLEMS OF VARNISHES:

## USE, APPEARANCE AND POSSIBILITIES OF EXAMINATION

Manfred Koller and Franz Mairinger

M. Koller

Bundesdenkmalamt, Restaurierwerkstätten

Arsenal, Obj. 15, Tor 4

A 1030 Wien

Austria

F. Mairinger

Institut für Farbenchemie

Schillerplatz 3

A 1010 Wien

Austria

Abstract

To clarify the difficult problems of ancient varnishes it was our opinion to get the only chance for reliable results in combining closely restorers observations, literary sources of time and analytical examination of samples. Attention was drawn not only to paintings but also to a variety of arts and crafts, where very often a similar function of embellishing and protective varnish is to be found. Examples of gothic and baroque times are given, their original terminology proved by contemporary texts and recipes and partly controlled by means of laboratory research.

Purpose of Varnish

In general varnishes into art always seem to have filled a double function: to protect and to embellish the surface of arts or crafts productions. There is much confusion and misunderstanding about amongst art-historians, technologists and restorers because of the overlooking this traditional facts. We want to prove this above given rule by reviewing the use and appearance of varnishes throughout several kinds of materials and techniques like easel-paintings of gothic and baroque time, polychromed wooden sculpture and metal castings to polychromed altar-constructions and their gildings.

Our different methods of investigation not always succeeded well in uniting restorers observations with informations obtained by written sources and scientific examinations. But some given results may be an impulse for further interdisciplinary cooperation.

Technical observations and literary sourcesa) Paintings

As always we seldom know how, by whom, where and when a picture had been varnished. Only the first question may be answered by intensified future laboratory-investigations the rest may be directly answered only by written notes or indirectly by technical observations at the paint's surface, at the best during restoration and cleaning work.

Gothic panel-paintings and polychromed sculptures now from the early 14th to the early 16th century coming from German, Austrian or Bohemian schools often show a clear difference between bright and shiny colours and opaque areas without any lustre. This is clearly due to the binders, which were chosen with respect to certain pigments (f.e. often gluebound coarse azurite or malachite) and must have been followed by different ways of varnishing if ever executed. As for that argument we only are able to present indirect conclusions basing on superficial observation.

Amongst others two double-side painted panels of the Master of the St. Stephens-altar (about 1470, Museums of St. Pölten and Klosterneuburg, Lower Austria) show within well conserved oil-tempera-painting some clothes of azurite in a nearly complete destroyed state. After microscopic view we saw, that just these parts had been spared of the fat colours and painted at least of all directly over the underdrawing. The superposition of the gluebound azurite onto the edges of the surrounding fat colours showed that only the blue clothes had been painted after the whole other picture was dry. It is now hardly to imagine that varnishing of the bright colours was made by sparing exactly this irregular azurite-areas. Unfortunately we haven't been able to detect any varnish layer there by means of micro-sections (1 - F).

On the contrary another panel of a small "Flügelaltar" (about 1460/70, from Mailberg, Lower-Austria) showed that varnishing was executed on top of the uniform oil-tempera-painting with gilded background without great carefulness to the outlines of the figures and their attributes. The neighbouring spaces had been overgone too by the varnish-brush and had been therefor better conserved than the other free-left golden surface. This brings to the conclusion that the now yellowish varnish once has been nearly colourless and served above all for brightness and protection of the painted surface (Fig. 2).

As for the baroque paintings and altar-pieces we always have to think when examining varnish-problems for quite common operations of that time, which could lead to erroneous interpretations: temporary varnishes and those for restoration. The first one serves as provisional when the picture has not been dry enough to get the final layer. It was made of normal egg-white brushed over with a sponge and had to be renewed first after two weeks, later every two months. This was the way of the quick-painting, when baroque painters often were forced to a hurry by their patrons or not seldom had for that reason to overpaint or partly alterate their own work. A well known example gives an altar-piece of Martino Altomonte at the Deutsch-Orden-church at Linz, Upper-Austria. After finishing his work at Vienna the picture was sent to Linz and because the building was not yet ready at all had to wait for erection from february 1723 till march 1724, when it still had to dry after beeing partly overpainted by the artist himself and was foreseen to be varnished with eggwhite (2) (3). The written tradition of similar egg-varnishes dates lowest from the 14th century on upwards (Anonymus Bernensis/14th cent., Cennini/15th cent., Straßburg manuscript/15th cent., Volpato/16th cent., De Mayerne 1630, J.M.Cröker 1719, B743, Pernety 1757 ecc.). The adoperation of an egg-varnish to "pictures which are not yet able to bear a real varnish" was described at least in detail by Bouvier (4). He also mentions the old practice of washing fresh oil-pictures to accelerate them drying.

As for the revarnishing of pictures various varnishes given by De Mayerne (1630 following) had been recalled to attention by Percival-Prescott (5). The variety and discussion of these methods in the current of 18th century would be worth detailed studies (cf. 6,7,8). We may at this place only refer to unpublished notes of the painter-restorer Purgau of Linz from 1739/40, who executed since 1734 the restoration of altar-pieces dating about 1690 at the monastery-church St. Florian (9). After impregnating and swelling the pictures from both sides and drying he finished his operations with an "English Varnish" mixed of ground fine mastix in a solution of fresh turpentine with poppyseed-oil, which had before been boiled with vinegar-ground silver-litharge. The oil-preparation is similar to that reported by De Mayerne a hundred years before about nut-oil (cf. Ed. Berger, p.148). The remarkable use of mastix was yet only in too small proportion with the drying oil (2 pounds poppyseed-oil to 4 Lot turpentine and 1 Lot mastix). The pictures of St. Florian, which had surely suffered that way of conservation, had been restored after 1960 but sorry without any attention to these prior conservation-work (10).



The above given details show clearly the lots of complications to which varnish-analyses or -restorations are subjected and how careful interpretation they need.

### Sculptures

As for the polychromy of wooden, metal or stoneous sculptures there have been used numerous methods of varnishing to imitate precious materials but also to give them outside protection. A most widely spread way was the so called "Luster" (lustre)-painting with translucent colours on metal surfaces (11) like tin-, silver- or golden leafs, to look for precious stones, applicated brocade-reliefs, splendid clothes ect. Metal-castings of the 18th to 19th century like the tin sarcophagi of the Viennese "Kapuzinergruft" where given a sort of "bronze"-effect by varnishing which surely served against the corrosion (11). From the beginning of 19th cent. we know in detail the more and more industrial use of elder traditions for varnish-embellishing metal mountings or fittings on cars and watches, picture-frames, plates, weapons and guns ect. Fortunately a couple of books talking about are preserved from the 18th (Watin 1753 following, Stöckel) and 19th centuries (Thon, Siddons, Wallack) (12-16). They offer detailed information on the numerous variety of varnish-recipes and -uses.

A particular tradition owes to the imitation of gilding by laying coloured varnishes mainly on silver for saving money. This was worked by about the half of costs of gilding just 1719 at St. Georgen near Kuchl in Salzburg by the painter Simon Jakob Lamperti (17). From studying the polychromy of baroque sculptures we learned a "browned" unpolished gilding in the 17th and 18th centuries which seem to have been finished partly by glazing (17). A varnish mixture to be laid on gold give unpublished notes from 1763 at the monastery Göttweig, Lower Austria (18): a warm solution of gum Gabal and gum Sandarak with little antimony in alcohol and spike-oil.

### Altar-furniture

In the current of stylistique development of middle-European wooden altar- or pulpit-polychromy two dominant groups are known: black furniture with gilded decorations in the second half of the 17th cent. and painted marble-decorations of many colours from about 1690/1700 till the end of the 18th century (19, 20). It now was striking to learn from the great number of preserved archive-notes on the polychromy execution that both painted and ebonised black-polychromy had been varnished by so called "Florentine lac", the latter marble-imitations on the other hand had been mainly finished with so called "Spanish Varnish".



"Florentine Lac" was widely used till 19th century (also for lime-washing of buildings) and his darkred colour composed by vinegar and alum-prepared fernambuc, cochenille, rocoret and other organic dyestuffs with a resin-binding (recipe of 1707: see 21). The "Spanish Varnish" we couldn't find up to now in our known middle-european contemporanean literary sources. But a never touched thus painted basement of a figure of St. Sebastian at St. Florian from Johann Georg Schwanthaler, ca. 1770, show beyond the figure well preserved violett still water soluble marble-polychromy never touched. The normally visible parts of the basement were yet made water-resistant by a resin-varnish, that had been discoloured to a brownish one. Other altar-furnitures with original polychromy in Austria show their water-soluble polychromy without any varnish till today. (20)

We now tried and will try further on to concentrate with analyses to similar problems which guarantee an unchanged state in correlation with literary sources of that time for better interpretation. The following hitherto achieved analytical results may at first illustrate our solutions confronted with still open questions.

References:

- (1) For colour-plates of that painting cf. G. Tripp, Die Werkstätten des Bundesdenkmalamtes / Alte und moderne Kunst, Sonderheft Europäisches Denkmalschutzjahr, 1975, p. 32
- (2) M. Koller, Zum Problem der Übermalung im Werk von Franz Anton Maulbertsch / Österr. Zeitschrift für Kunst und Denkmalpflege, XVIII/1974, note 43
- (3) J. Ferndl, Die Seminarkirche in Linz / Christliche Kunstblätter, 96/1958, p. 5 f.
- (4) M.P.L. Bouvier, Handbuch der Ölmalerei, Halle 1828 (5.ed. Braunschweig 1882, S.404 ff.)
- (5) W. Percival-Prescott, The Lining Cycle. Fundamental Causes of Deterioration in Painting on Canvas: Materials and Methods of Impregnation and Lining from the 17th century to the Present Day / Conference on comparative Lining Methods, London-Greenwich 1974
- (6) A. Slesinski, 250 years of picture-cleaning (in Polska Biblioteka Muzealnictwa i ochrony zabytkow, S.B, t. XXVII, Warszawa 1970
- (7) F. Hackert, Lettera sull' uso della vernice nella Pittura, Perugia 1788 (german: Dresden 1800)
- (8) M. Koller, Altar-pieces in Austrian Baroque: working organisation, stretchers and climate-protections - history and actual consequences for conservation / ICOM Committee for Conservation, Conference Venice 1974
- (9) Franz Michael Sigmund Purgau, Kunstmahler in Linz, 30 oct. 1739 "Machung des Englisch furniß" / St. Flor. Stiftsarchiv, Restauratio Ecclesia S.Flor.M. ecc.174
- (10) Österr. Zeitschrift für Kunst und Denkmalpflege, XIX, 1965, n. 78 ff.
- (11) M. Koller, Die Lüsterfarben - zu ihrer Geschichte und Konservierung / Maltechnik-restauro 1/1975, p. 20 ff.
- (12) M. Vatin. L'Art du Peintre, Doreur, Vernisseur ect., Paris 1753 (Leipzig 1772, ect.)
- (13) H.F.A. Stöckel, Practisches Handbuch für Künstler, Lackliebhaber und Oehl-Farbenanstreicher, 4.ed. Nürnberg 1772
- (14) C.F.G. Thon, Vollständige Anleitung zur Lackirkunst, Weimar 1835 (Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke Bd. 14)

- 5) G.A.Siddons, Praktischer erfahrener englischer Rathgeber zum Poliren, Beitzen, Lackiren ect., Weimar 1835 (Neuer Schauplatz ect. Bd. 82)
- 6) A. Wallack, Vollständiges Handbuch des Gürtlers und Bronzearbeiters, Weimar 1840 (Neuer Schauplatz ect. Bd. 106)
- 7) M. Koller, Material, Fassung und Technologie der Schwanthaler und die Problematik von Restaurierung und Erhaltung ihrer Werke / Die Bildhauerfamilie Schwanthaler 1633-1848, exhib. cat. Reichersberg 1974
- 8) "Unterschiedliche schöne Lackier-Arbeit und Fürneiß. Anno 1763", Stift Göttweig, N.Ö.
- 9) M. Koller, Barockaltäre in Österreich; Technik, Fassung und Konservierung and other contributions of several authors / Restauratorenblätter, Wien-Bundesdenkmalamt 1975
- 10) M. Koller, Zur Ausstellung der Schwanthaler-Familie in Reichersberg - Barockskulptur aus der Sicht des Restaurators / Alte und moderne Kunst, 136/37, 1974, p.5 ff.
- 11) "Die mit allerhand schönen curiösen und geheimen Wissenschaften ausgefüllte Farbe-Belustigung ecc., Nürnberg 1707 (2nd ed. 1711), Cap.VII, Num.XIV ("Florentiner Lac zu machen")



Fig. 1

St. Polten, Lower Austria, double-side painted altar-panel, ca. 1470

Black given parts only show glue-bound azurite-colour without any oil- or resin-varnish like the rest

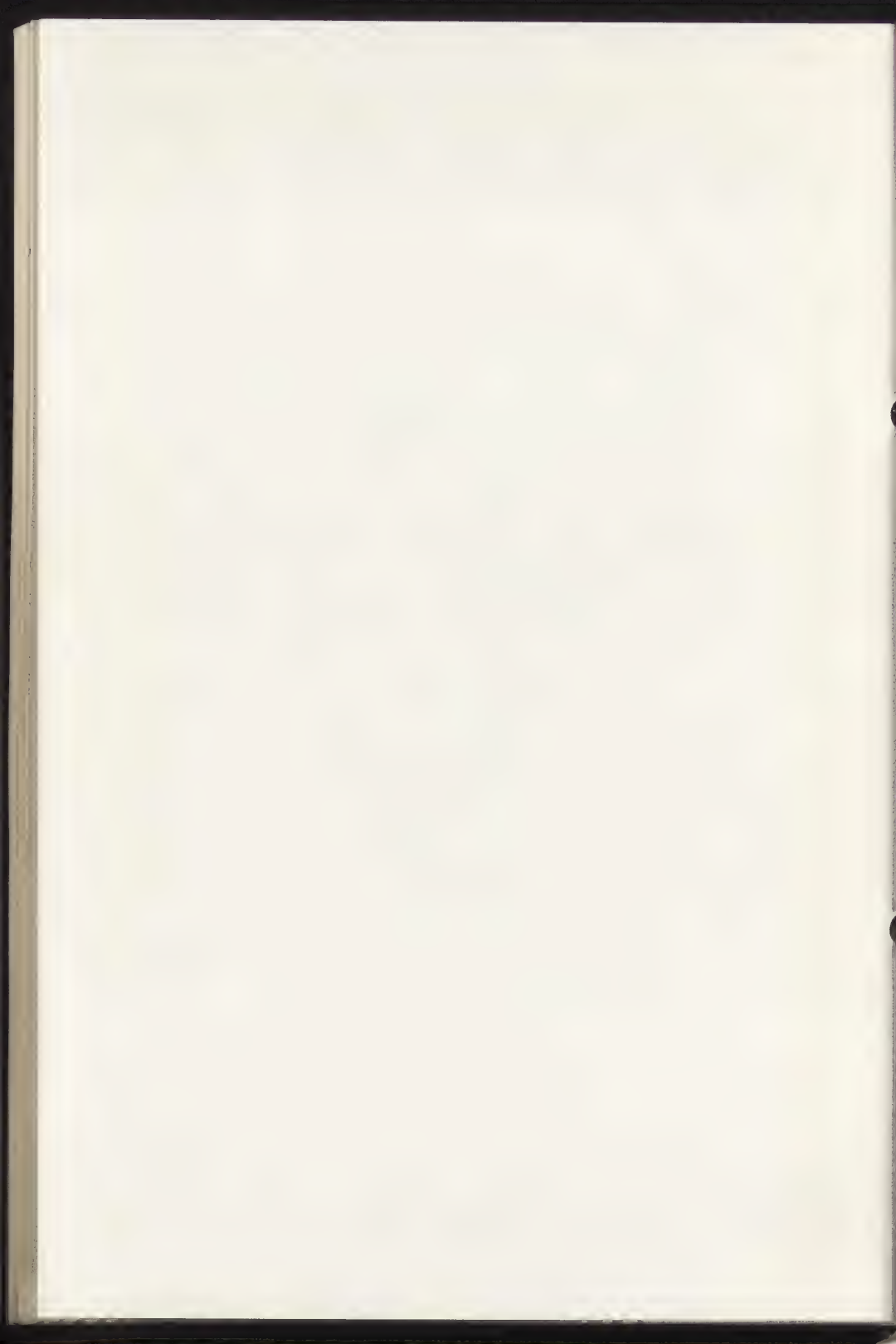




Fig. 2

Mailberg, Lower Austria, altar-panel, ca. 1460

Only the black given parts of the gilded back-ground had been preserved well due to original varnishing of colour-parts



## THE CURATOR AND THE CONSERVATOR

P. Cannon-Brookes

City Museum and Art Gallery  
B3 3 DH Birmingham  
Great Britain

### ABSTRACT

The processes of conservation of works of art are essentially those of partnership between curators and conservators. In their dialogues the curator is responsible for the historical and aesthetic factors, while the conservator selects the techniques to be employed in order to obtain the agreed objectives. The ability to communicate meaningfully is fundamental to the success of the conservation dialogue, but the provision of the requisite training for curators has been seriously neglected. Furthermore the long-term success of any expansion of conservation services will depend in part on the development of adequate curatorial training.

During recent years great attention has been given to the problems of the technical training of conservators, while surprisingly little thought has been devoted to the role of the curator in the processes of conservation, or to the training required by the curator in order to undertake that role. The process of conserving an object or collection is necessarily the product of a partnership between conservators and curators, and thus it is essential that both receive appropriate training designed to enable them to communicate meaningfully with colleagues specializing in the other discipline. Few responsible curators or conservators would challenge these principles, but their application is well nigh impossible under existing conditions, at least within the United Kingdom. There H.M. Government has disclaimed any direct responsibility for the training of conservators to work in museums and art galleries other than the national institutions, an attitude encouraged by the inadequacies of the Gulbenkian Foundation Report, while the in-service training in the requirements of conservation currently available to senior curators remains almost non-existent. The situation would appear to be little better in most other European countries.

Many collections in the United Kingdom, until recent times, suffered grievously from the attentions of over-confident curators armed with little more than a copy of Flenderleith, but this has now been replaced by the much more insidious creed of abdication of all

responsibility to the conservator on the fallacious grounds that he alone understands the problems and has received specific training. In the context of everyday work in a department of conservation it is only too easy to forget the division of responsibility between curatorial and conservation staff, and the fundamental separation of roles in that the curator, in consultation with the conservator, must decide what shall be done to an object for which he is responsible, and the conservator, in consultation with the curator, decides how that operation will be carried out and then undertakes it personally or supervises the agreed treatment. Subsequently, as the operation progresses, there must be a constant dialogue between curator and conservator, particularly when later accretions/restorations are being removed from an object, or when restoration is being carried out.

The curator is primarily concerned with the historical and aesthetic aspects of any object in his collection, and these are issues for which the conservator will receive very limited training. Traditionally restorers of oil paintings had not only been trained as painters with a thorough practical grounding in the craft of painting in oils, but were also heirs to the central tradition of European painting. A restorer with such a background is relatively better qualified to take decisions on historical and aesthetic issues in the absence of a trained curator, but the craft of painting in oils is no longer taught in our colleges of art and the contemporary art student is no longer the direct heir to the central tradition of European painting rooted in the Renaissance. Indeed increasing numbers of recruits to the particularly problematic discipline of painting restoration have no background of practical painting experience and must approach paintings from an almost entirely theoretical viewpoint. Under these changed conditions it is increasingly important that the curator is given adequate training to enable him to fulfil his role in the conservation dialogue, and although the field of oil painting restoration has been selected here as an example the same difficulties are to be found in training conservators of most classes of art objects.

What then are the specific responsibilities of the curator in the conservation process? These extend to the initial examination of the object before any conservation treatment is discussed, since much of the history of the object from the time when it was made is enshrined in the condition in which it has reached us today. How often we read in a paintings catalogue that a picture is signed and dated on the back of the original canvas, but only to discover that no photographs were taken before relining progressed any further. Also panels thinned without accurate records being made of the original carpentry, and old attributions and inventory numbers removed in the interests of 'scientific' restoration, all with sublime disregard for the vital historical evidence being so destroyed. Obviously old inventory numbers 'disfiguring' an art object can lead to its identification in an old collection, but more easily missed by the conservator is the historical evidence provided by an unexplained mark on a damaged statue or earlier attempts to restore a binding or a textile. Ideally the initial



examination of the art object should be carried out by the curator and the conservator in dialogue, and the same technique employed as progress is reviewed. As has been emphasized by Sir Norman Reid, this partnership is often on a day-to-day basis, or even on an hour-to-hour basis, but it presupposes the existence of trained curatorial staff in close proximity to the studio and with adequate time at their disposal to fulfil this essential function.

These demands are of crucial importance in the strategic planning of future conservation services since by their nature highly trained and experienced curatorial staff, actually or potentially able to fulfil their role in conservation, will tend to be found in the national and major provincial museums and art galleries. If conservation services are to be organized on a regional basis to service a large number of small museums and art galleries staffed by relatively inexperienced curators viz-a-viz conservation very serious problems are immediately apparent. Either the regional conservation unit will operate without curatorial partnership under the potentially hazardous conditions outlined above, or it will have to employ experienced and specially trained 'curatorial' staff to work within it, or it will have to be closely associated with the most important museum and art gallery complex in its region in order to obtain on a day-to-day basis the expertise required. Until there is a very considerable increase in the number of fully-trained conservators available to work in the provincial museums and art galleries there is no real alternative to a close administrative association between the regional conservation service and the most important museum and art gallery complex within that region, but the vastly increased work load placed upon the curatorial staff will require additional appointments, in service training and funding on a regional basis. The view expressed by certain young conservators that all they require is a country house centre within the region where they can be left in peace to get on with their conservation work unhindered by curatorial consultations might be politically convenient but it is dangerously naive.

Closely comparable to the criteria for selecting the sites and operational structures of regional conservation services, and thus the training of staff for them, are those for locating and operating a national central institute of conservation, and it would be unthinkable for it to be located anywhere but in close proximity to the greatest possible reservoir of curatorial and scholarly expertise. However, it is easy to agree that curatorial staff, particularly long-established and senior members, should receive in-service training in conservation theory and practice, while it is a great deal more difficult to put such a policy into effect. The number of senior curatorial staff regularly attending conservation conferences is woefully small and, following the appointment of conservation staff to their museums and art galleries, certain local authorities in the United Kingdom are actually excluding their curatorial staff from attending such meetings. Thus conservation conferences, with their emphasis on technical papers, will understandably remain of real value to a very small minority of already technically-orientated curators, and a new means of providing in-service training must be created for both curators and conservators. Museums staff colleges

have been proposed and in-service training in conservation requirements, together with effective management training, would be amongst their most important functions, or alternatively the training for curators could be undertaken as a function of national central institutes of conservation. I know of no existing organisation in Europe which is in a position to undertake the regular programmes of in-service training needed in these times of rapid technological evolution, while the long-term success of any expansion of conservation services will depend as much on the effective training of curators as on the more obvious need for training conservators.

## THE HISTORY OF TEACHING IN CONSERVATION IN THE UNITED STATES

N.S. Baer and L.J. Majewski

Conservation Center, Institute of Fine Arts  
New York University  
1 East 78th Street  
New York, New York 10021  
USA

### ABSTRACT

In recent years, conservation training in the United States has evolved from informal apprenticeship to study under University auspices at the post-baccalaureate level. Five such formal conservation programs are currently in operation.

The origin of these programs is traced to the establishment of the Conservation Department of the Fogg Art Museum in 1928. Though significant differences in curriculum, philosophy, and purpose exist among these programs, each requires a controlled internship under the direction of a master conservator.

The history of university training in conservation is outlined with emphasis on the philosophy and goals of the New York University, Conservation Center Program.

A summary of the five training programs in the United States is included as an Appendix.

### INTRODUCTION

The craft origins of restoration have been described in detail by Hulmer [1]. In the mid-nineteenth century, restoration began to develop the ethical and scientific awareness which forms the basis for the modern discipline of conservation [1-3]. In 1925, the Fogg Museum of Harvard University founded the first laboratory in the United States for the systematic analysis and preservation of paintings [1]. Rutherford J. Gettens soon joined George L. Stout, head of the new Department of Technical Research. Though the department was discontinued in 1951, the quarter century of its existence saw the transition in the training of restorer-conservators from the random association with established restorers to the systematic study of science, art history, and conservation practice in a professional setting. The



"alumni" of this department have been responsible for the modern era in conservation in the United States as they left the Fogg to establish conservation laboratories in major museums.

#### CONSERVATION CENTER

In 1959, recognizing the need for a professional school which would establish standards for teaching and research, Frederick B. Adams, director of the Morgan Library; Sheldon Keck, conservator of the Brooklyn Museum; Murray Pease, conservator of the Metropolitan Museum of Art; Craig H. Smyth, director of the New York University Institute of Fine Arts; and George Stout, director of the Gardner Museum in Boston; addressed a proposal to the Rockefeller Foundation asking for funds to establish a Conservation Center at the Institute of Fine Arts of New York University(4). The Rockefeller Foundation generously agreed to support the program fully for the first five years and partially for the following four years.

The founders recognized the principle that professional recognition for the emerging discipline of conservation required training at the post-baccalaureate level. It was also recognized that acceptance by museum administrators and curators would require sufficient training in art history to enable the conservator to form a bridge between the restorer and the curator. Similarly, the proper understanding of materials required a firm grounding in chemistry. Thus, in addition to a required year of undergraduate chemistry, two full years of chemistry, materials science, and technology of works of art were to be incorporated in the formal portion of the program. After award of the M.A. degree, two additional years of specialized individual training in conservation and supervised research in laboratories chosen for their special expertise in the student's field of interest (paintings, paper, textiles, ethnographic materials, metals, objects, archaeological materials, technical examination) complete the requirements for the Certificate in Conservation. This tripartite structure, art history, chemistry and materials science, and individual conservation practice continues to be the basis of the Conservation Center Program.

#### OTHER CONSERVATION TRAINING PROGRAMS

The desperate need for conservators has led to the establishment of four additional training programs. These now include the revitalization of the Fogg Art Museum as a center of conservation training; a program at the Intermuseum Conservation Association Laboratory in Oberlin, Ohio; a program in Cooperstown, New York under the direction of Sheldon Keck and Caroline Keck; and since 1974, a program at the Winterthur Museum in Delaware. Each of these programs requires the bachelor's



degree as a prerequisite for admission to the program and each is associated with a university. The Appendix provides the details for each of the programs.

### CONCLUSION

Several authors [5-8] have noted the need for a more professional status for conservators. Recent experience in the United States has demonstrated that an ample supply of dedicated and able young people is willing to devote three to four years to training beyond the baccalaureate to obtain professional training in conservation. Their acceptance in museum laboratories has fulfilled the hopes expressed by Rutherford J. Gettens as he described the new program at the Conservation Center.

"There is little doubt that the standards set by this university-level training program in art conservation will raise training standards all over the country. We may look forward to the establishment, on the basis of such foundations, of minimum professional requirements and even to state licensing for art conservators. Men trained in the Conservation Center of New York University will have an influence with museum administrators that artisans could never have achieved [3]."

### REFERENCES

- [1] E. Hulmer, The Role of Conservation in Connoisseurship, Ph.D. dissertation, University of Pittsburg, [1955], University Microfilms, Ann Arbor, Michigan.
- [2] W. Boustead, "The Conservation Department of the New South Wales Art Gallery, Australia," Studies in Conservation, 121-131 [1960].
- [3] R. J. Gettens, "Teaching and Research in Art Conservation," Science 133 1212-1216 [1961].
- [4] Anon., "First Aid for Ravaged Art," Perspective 1 [1] 1-8 [1963].
- [5] P. Cannon-Brookes, "Conservation and the Training of Art Museum Staff," Museums Journal 72 [4] 146-148 [1973].
- [6] P. Philippot, "Initiation des Muséologues aux Problèmes de Conservation," in Training of Museum Personnel, London, H. Evelyn [1970] ICOM pp. 76-82.
- [7] H. L. C. Jaffè, "Les Musées d'Art," in Training of Museum Personnel, London, H. Evelyn [1970] ICOM pp. 83-104.
- [8] Calouste Gulbenkian Foundation, U.K. and Commonwealth Branch, [1972], Training in the Conservation of Paintings.

# APPENDIX

## CONSERVATION TRAINING PROGRAMS IN THE UNITED STATES\*

CONSERVATION CENTER OF THE INSTITUTE OF FINE ARTS, NEW YORK UNIVERSITY, NEW YORK, NEW YORK.

Auspices. The Institute of Fine Arts, an Institute of New York University, provides graduate courses in the history of art and archaeology, which lead to New York University M.A. and Ph.D. degrees.

The Institute is situated in the James B. Duke House on the corner of Fifth Avenue and 78th Street, within walking distance of the Metropolitan Museum and the Frick Collection.

The Institute has an art historical and archaeological library of over 50,000 volumes and an extensive photographic slide collection. The Conservation Center Library includes over 5,000 bound volumes and a collection of rare books and offprints.

Inception. The Conservation Center was opened in 1960 at the Institute of Fine Arts and is accommodated in two floors of the Duke House.

Course of Study. The Conservation Center provides a three-or-four year training course designed to prepare students for professional competence in art conservation. For those who do not already hold the Master's degree in History of Art (without which the Diploma in Conservation may not be awarded) the first two years of the course combine the introductory study of the theory and practice of conservation with preparation for the Master's degree in Art History and this is awarded at the end of the second year. The main specialized course of the two final years starts with an internship of at least two semesters (one academic year) in the conservation department or laboratory of a museum or gallery in the United States or abroad, and the last year is normally spent on practical work or research at the Center.

Award. When the student has obtained the Master's degree in history of art, including courses in museum training and connoisseurship and satisfactorily completed the four-year conservation course a Diploma in Conservation is awarded.

Students. The training course is restricted to a maximum intake of six students a year. At present nineteen

\*The program descriptions were prepared in 1974 by the staffs of the respective programs and edited by one of the authors (NSB). A slightly revised version appears in the AIC Bulletin 15 No. 1 28-39 (1974).

students are enrolled.

Entry Qualifications. Candidates for the Certificate in Conservation must have a bachelor's degree with completion of a minimum of two courses in chemistry, two courses in other laboratory science, and four courses in art history. Students must present a portfolio to demonstrate manual dexterity and an understanding of art materials.

Student Finance. Fellowship support, grants-in-aid, and a limited number of research assistantships are available.

Staff. The permanent teaching staff of the department are:

- Chairman of the Center (Associate Professor)
- Scientist (Assistant Professor)
- Conservator
- Consultant on Textile Conservation
- Consultant on Polymer Chemistry
- Art Historian Advisor

Research and Publication. The Conservation Center, besides offering training, undertakes research in the application of the physical and biological sciences to the conservation and technical examination of fine and applied art and archaeological artifacts.

The Conservation Center cooperates with other colleges and laboratories on research programs and has access to scientific facilities of the University in addition to those available at the Center.

Study materials for conservation practice are supplied by museums, the New York University Art Collection, and the Conservation Center Study Collection.

The Conservation Center publishes Art and Archaeology Technical Abstracts for the International Institute for Conservation.

For Further Information.

- Professor Lawrence J. Majewski, Chairman
- Conservation Center, Institute of Fine Arts
- New York University, 1 East 78th Street
- New York, New York 10021

CONSERVATION DEPARTMENT OF THE FOGG ART MUSEUM HARVARD UNIVERSITY; CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Auspices and Inception. The Conservation Department of the Fogg Art Museum was established in 1928 as a center for art conservation and technical research in the field of Fine Arts. In addition to caring for Harvard University's art collections, the Department serves on a non-profit basis many other educational institutions, small museums, and historical societies. It is actively involved in technical and historical studies associated with Fogg Museum exhibitions and publications as well as



in independent departmental research. Presently half of its resources are devoted to the training of a limited number of conservation apprentices.

Location. The Conservation Department, located on the top floor of the Fogg Art Museum, consists of an office, a small conservation library, radiographic archive, and four adjoining laboratories. One houses each conservation discipline: painting, paper, objects; the fourth is a complete analytical facility. The Fine Arts Library, a superb resource with over 137,000 books, is located within the building.

Staff. The staff consists of five full-time and two part-time professional conservators, an analytical chemist, and a secretary.

Training Course. The Program is three years in duration. The first year is a general apprenticeship, with the students spending three months in rotation in each of the four laboratories. During the second and third years, the student is in one of the three conservation disciplines: painting, paper, objects. In the third year, the student undertakes a significant research project in his/her discipline, culminating in a publishable paper.

The training is primarily an apprenticeship. Students work directly with the conservators on a wide range of original works of art. Although there is no formal affiliation between the Fogg conservation program and any Harvard University degree program, apprentices are enrolled as special students at Harvard and may take one course per semester.

Award. Upon the satisfactory completion of training and a publishable research paper, as established by a review board, the apprentice is awarded a certificate from the Fogg Art Museum.

Apprentices. A maximum of six apprentices will be in training in a given year. Generally no more than two trainees will be admitted each year.

Entry Qualifications. Prerequisites for admission are a bachelor's degree with a sound background in the history of art, a minimum of one college-level chemistry course, studio experience in drawing, painting, or sculpture, and competence in one foreign language.

Finances. Apprentices receive the following stipends: First year \$5200, second year \$5500, third year \$6500.

For Further Information.

Fogg Art Museum, Conservation Department  
Harvard University  
Cambridge, Massachusetts 02138



COOPERSTOWN GRADUATE PROGRAM IN CONSERVATION OF HISTORIC  
AND ARTISTIC WORKS; COOPERSTOWN, NEW YORK.

Auspices. State University at Oneonta and New York State  
Historical Association

Address. Cooperstown, New York 13326

Inception. September, 1970

Facility. Building completed in 1970. Approximately  
6,500 square feet of well equipped space for conserva-  
tion training program.

Staff. Five instructors [professor rank] including Ad-  
ministrator, one administrative assistant.

Course of Study. Three year program in conservation is  
organized as follows: 1. Two years of academic study  
with scientific laboratory and conservation workshop  
experience. The proportion of practical work is exten-  
sive. 2. Two eight week summer projects during which  
each student performs basic remedial functions under  
museum conditions in a location away from Cooperstown.  
3. One full year internship under an established con-  
servator usually in a museum situation.

Examination. Following the internship a comprehensive  
oral examination is given at Cooperstown.

Award. On successful completion of the program, the gra-  
duate is awarded a master of arts degree and a certifi-  
cate of advanced study in conservation of historic and  
artistic works by the State University College at  
Oneonta.

Students. The annual intake of students is no more than  
ten. There are twenty first- and second-year students  
attending at Cooperstown and ten third-year students  
interning elsewhere.

Prerequisites. Candidates must have a bachelor's degree  
with a major concentration in one of the following  
fields: art history, studio art or chemistry, a minor  
concentration in one of the two remaining and at least  
two semesters of course work in the third. Candidates  
whose completed applications show fulfillment of College  
and Program requirements are interviewed at Cooperstown  
and tested for color aptitude and manual dexterity.  
From these, ten students are selected by an Admissions  
Committee.

Student Aid. A student loan fund at low interest rate  
and fellowship support from government and private  
sources are usually available.

For Further Information.

Cooperstown Graduate Programs  
State University College at Oneonta  
c/o New York State Historical Association  
Cooperstown, New York 13326

## INTERMUSEUM CONSERVATION ASSOCIATION, OBERLIN, OHIO

Auspices and Inception. The Intermuseum Conservation Association is a cooperative association of sixteen art museums in the American mid-west, founded in 1952 for the purpose of sharing conservation services. It is accommodated in the Allen Art Building at Oberlin College. The ICA is a non-profit-making corporation governed by a Board of Trustees and financed independently, principally by the income from the inspections and laboratory services which it provides for its members and for certain other charitable and educational institutions.

The ICA Laboratory contains a small library of literature relevant to conservation, and a considerable archive has been built up since 1952 of the treatment of objects.

Staff. There is a permanent staff of a Director, Chief Conservator, Assistant Conservator, training program staff, and a secretary/accountant.

Training Course. Since 1970, the Intermuseum Conservation Association has offered a three-year training program in the conservation of works of art. Initially funded by the Ford Foundation, the National Endowment for the Arts has granted funds to continue the program from 1974 through the academic year 1976-1977. In addition to formal study, including staff lectures and visiting experts, trainees will take part in the conservation program of the Intermuseum Laboratory, including regular visits of inspection to the member museums. About half of the trainees' time will be spent on practical work. The trainees are expected to undertake an independent project, either at Oberlin or elsewhere, during January and during the summer vacation.

The staff and students have access to the Oberlin College Art Library in the Allen Art Building; and all trainees will be encouraged to augment their academic studies by attending courses available at Oberlin College or, with the Director's approval, at other neighboring institutions. They may apply for enrollment in the Oberlin College Graduate Program, leading to a master's degree in conservation.

Award. On the satisfactory completion of the course the trainee receives a certificate and statement of competence as a practicing conservator from the ICA. This certificate is independent of any academic degrees obtained by trainees.

Entry Qualifications. Individual aptitude rather than academic achievement is required, but the minimum qualifications are indicated as: general education of the

level of a B.A. degree; knowledge of art history of the level of an undergraduate major, chemistry or physics of the level of a general course; and studio experience in painting and drawing. The average age of entry is 22-28.

Training Finance. The trainee receives a stipend of \$6,500 per annum from the National Endowment for the Arts, which is expected to cover all living expenses, tuition fees to Oberlin College, certain domestic and foreign travel, and some personal equipment.

For Further Information.

Mrs. Marigene H. Butler, Director  
Intermuseum Laboratory  
Allen Art Building  
Oberlin, Ohio 44074

**WINTERTHUR PROGRAM IN THE CONSERVATION OF ARTISTIC AND HISTORIC OBJECTS; NEWARK, DELAWARE.**

Auspices and Inception. This program is sponsored jointly by The Henry Francis du Pont Winterthur Museum and the University of Delaware. The first class of students will enter in August, 1974.

Five conservation studios in the areas of ceramics-glass-metals, furniture and woodwork, paintings, paper, and textiles, an analytical laboratory, and modern support facilities are located in the Louise du Pont Crowninshield Research Building at Winterthur. Classrooms and science laboratories are located at the University of Delaware. Both the Museum and University have extensive library and photograph collections available to students.

Staff. At the Museum, the permanent staff of the program consists of six conservators and two scientists, all with adjunct faculty status. University faculty teaching in the program consists of assistant and associate professors of chemistry, an associate professor of geology, a professor of engineering and materials science, a professor of textiles and fiber science, an associate and full professor of art history, and a professor of museum studies. Visiting specialists will be invited as needed for seminars, workshops, and other special instruction.

Training Course. The three year program provides training in practical conservation work, art history, materials science, and analytical chemistry. A graduate of the program will be a practicing assistant conservator competent in his area of specialization. During the first year the student surveys all areas of conservation while concurrently taking supporting science and art history courses. In the second year the student specializes in an area of conservation and the student's



75/24/2-10

third year consists of an internship in an approved conservation department, laboratory, or studio. Courses offered include:

Examination and Treatment of Art Objects (600 hours supervised, first year)

Technology of Art Materials and Techniques of Fabrication (112 hours, first year)

Properties and Structure of Art Materials (84 hours first year)

Chemical and Physical Techniques Used to Examine Art Materials (168 hours, first year)

Special Problems in Connoisseurship (42 hours, second year)

Functions and Interpretation of Cultural Properties (42 hours, second year)

Advanced Apprenticeship and Research in the Conservation of Artistic and Historic Objects (2000 hours, second year)

All science and art history courses are directly related to practical conservation work.

In the collections of The Winterthur Museum, students have available for practical work almost every material used to fashion objects of art of American origin. Arrangements will be made with nearby museums for the loan of art objects from other cultures and practical work may be arranged in nearby, cooperating institutions.

Award. After completion of all program requirements, including internship, the student will be awarded a Master of Science degree in the Conservation of Artistic and Historic Works.

Students. Only applicants who are accepted as Winterthur Fellows in Conservation will be admitted to the program. Ten fellowships will be awarded annually with full, partial, or no stipend. A full stipend is \$3,500. Tuition fees are paid for all Fellows.

Entry Qualifications. Preference is given to college seniors and graduates who have shown exceptional ability in art history and chemistry and who can demonstrate manual or studio skills. A minimum grade-point average of 2.5 on a scale of 4.0 is required for admission into the College of Graduate Studies and Graduate Record Examination scores must accompany applications.

Finance. Facility and maintenance costs are met by The Winterthur Museum and the University of Delaware. All other program costs are supported by grants from the Mary Reynolds Babcock, Samuel H. Kress, and Andrew W. Mellon Foundations, Crystal Trust, and the National Endowment for the Arts, a federal agency.

For Further Information.

Dr. Peter G. Sparks, Director  
Winterthur Conservation Program  
University of Delaware  
Newark, Delaware 19711



## TRAINING IN CONSERVATION: AN ANALYSIS

H.W.M. Hodges and I.S. Hodgkinson

Queen's University  
Kingston  
Ontario  
Canada

### ABSTRACT

An analysis is made of the various types of existing programmes for training conservators. Whilst agreeing that there are several valid ways of obtaining training in conservation the authors believe that training programmes should have an organised structure both internally and externally to provide a natural progression from the introductory to the advanced and from the general to the specific. This involves programmes with full time teachers committed solely to the education of their students teaching in situations devised to give adequate breadth and depth coverage of the discipline. It also involves the provision of a means to ensure the acquisition of adequate experience in the essential skills of conservation. It necessitates proper student evaluation during and after completion of the training programme, including external examiners; proper examination of quality and level of attainment and proper accreditation acceptable to the profession and recognizable by its employers.

A plea is made for the co-operation of museums in providing pre, intermediate and post training experience; professional accreditation procedures are suggested and finally a questionnaire is posed for the examination of the rationale of existing or proposed programmes.

\* \* \*

The purpose of this essay is not to lament the sad lack of training facilities and programmes for conservators, but to examine those that already exist, and to ask to what extent they are usefully serving their avowed purpose. Before examining what our objectives should be, it will be convenient to look separately at the kinds of facility for training that now exist, and to consider the programmes offered.

TRAINING FACILITIES

Despite the wide variety of facilities presently available, it seems possible to classify them within four major categories without excessive over-simplification:

(1) Museum/Studio Exposure. In this category the student works largely as a pair of hands. The materials that he uses are provided and the methods that he employs are decided for him. The student undergoes little or no formal programme of training; his reading, if any, is mostly unsupervised, and indeed may depend entirely upon the resources of the local library. He is probably not encouraged to question the processes he is learning to use; and he never has to encounter the larger problems of conservation that lie beyond the four walls of his work station. At best the student may acquire considerable skill, and through his own efforts learn more about conservation than is required of him. At worst he may absorb nothing of value and much that is downright wrong.

(2) In-training. In this category the student is accepted as a trainee/apprentice/intern in a museum or, less commonly, by a private individual or organisation which is prepared to offer or arrange for a training programme. In this capacity the student may find the practical work he is doing to be reasonably varied, but more often it will be repetitive. Reading and formal tutoring depend partly upon the size of the establishment within which he is working, partly upon the degree to which his mentor takes his responsibility seriously. The greatest single defect of this system would seem to be that the student must be fitted into routine work rather than the work varied to provide the student with a wide experience.

(3) Institute training. In this category the student is a trainee/employee either within conservation institutes or exceptionally large museums (normally national museums) which direct their own training programmes. Practical work is designed to be as varied as possible. A programme of formal lectures, seminars and tutorials is arranged, and the student's reading is directed. In practice it would seem that, for obvious reasons, museum programmes are more heavily weighted towards practical work, while in conservation institutes more emphasis is given to academic studies. In some institutes/museums satisfactory students may be awarded a diploma or certificate.

(4) University training. The student is enrolled in a university/technical college to follow a course of study leading to a diploma, or a bachelor's or master's degree, depending upon the idiosyncrasies of the university. Normally courses vary in duration from two to four years. While the major part of the student's time will be devoted to conservation studies, he will probably also be directed into related courses such as chemistry, metallurgy, material science, photography, etc. depending upon his individual needs. The academic load, while allowing some practical work, generally does not leave sufficient time for the student to

develop fully the essential skills and experience required of a conservator. This problem is sometimes partially compensated by the addition of mandatory internships usually of six months to one year's duration.

## PROGRAMMES

In general, any discussion of training programmes tends to accept a classification of programmes that hinges upon the nature of the materials being conserved. A number of other factors is equally important:

(1) Pre-requisites. Before being accepted on a programme most students are expected to have attained a level of proficiency in one or more of the following:

(a) Craft training. Training in a craft is frequently required of students who wish to follow "specific" programmes (see 2, below). For example, cabinet-making, needlework, applied art and metalworking training are thus not uncommonly demanded of students who intend to conserve furniture, textiles and objects d'art.

(b) Academic studies. Stated levels of attainment are normally required by Universities and Technical Colleges to allow admission. These levels may often vary depending upon whether or not the training programme is at the diploma, bachelor's or master's degree level. Subjects demanded may also be variable-- art history, archaeology, fine art, anthropology and chemistry appearing to be the most commonly sought.

(c) Museum/studio experience. On some programmes students will be admitted only if they have museum/studio experience. In other cases the programme may be interrupted to allow such experience to be gained. It is an established fact that students who have gained some museum experience prior to entering conservation training start with considerable advantage. They have greater initial understanding of the complex problems involved and their motivation is more clearly established. The administrations of museums should be encouraged to make museum trainee positions available on the understanding that the incumbents should seek formal training after say one year's employment. It is much in their interest so to do.

(2) Programme Coverage. Programmes may be designed as broad or specific in their content. Thus, in broad programmes virtually all materials are considered and all the factors which may lead to their deterioration as well as the options open to the conservator in their treatment. Other programmes are more specific, dealing only with a limited range of materials, those factors which cause them to deteriorate, and their conservation.



(3) Programme Level. Programmes may be aimed at different levels, but in general may be seen as either introductory or advanced courses. Introductory courses will deal with the subject matter at an ab initio level, while advanced courses will deal with the detailed examination, diagnosis and treatment of materials either on a broad or specific basis. Unlike introductory courses they should incorporate a great deal of studio/laboratory work.

(4) Programme Duration. Courses may be short or extended. Short courses may vary in duration from a few days to a few weeks. Amongst these may be listed general introductory courses intended to enlighten the curatorial staffs of museums rather than potential conservators. Also amongst the short courses are those aimed at "refreshing" or otherwise generally up-dating practicing conservators. It should not, however, be impossible to design a series of such short courses which, when taken in sum, could provide an extended course. By an extended course one implies a period of about three months (an academic term/semester). These courses are naturally the common currency of universities and technical colleges.

### OBJECTIVES

There appear to be three main objectives in the training of conservators:

(1) To provide an adequate academic background to allow the conservator not only to do his own studio/laboratory work but also to advise on and supervise matters beyond his work station.

(2) To allow the development of those skills vital in the conservator's chosen field.

(3) To ensure the highest possible standards of attainment in (1) and (2) above.

(1) Academic Background. Ideally every student should be advised to follow two types of programme, preferably in this order:

(a) An introductory broad programme.

(b) An advanced broad or specific programme.

It is unfortunate that very often a student will be advised to follow only specific programmes. One can understand the pressures that lead to such advice being given, especially where there is an urgent need for conservators in a specific area. Unfortunately the student, many years later, may find further advancement in his profession impossible since he has no knowledge of conservation beyond his specific field. Equally the student who has been advised to follow only a general introductory programme may find himself in a similar predicament, having insufficient knowledge to deal with complex situations.



(2) Development of Skills. It is also unfortunate that some students are lead to believe that to acquire a degree or diploma in conservation is the ultimate step in becoming a conservator. Very few training programmes can allow the time to be spent on practical work such that this is the case. The degree or diploma should more often be seen as a step--the provision of the academic background and the acquisition of some skills--in the making of a conservator. In very few countries today is there any organization which concerns itself with making sure that young conservators actually acquire these practical essential skills. It is a curious fact that in many countries today the ~~vetrine~~ of practical experience is taken more seriously in the legal profession than in conservation.

(3) Standards. It is a truism that in every country the highest academic standards are set by its universities and institutes. It is sometimes argued that these standards are too high, or simply not applicable to, the field of conservation, although one doubts that those who plead this way would hope for the same criteria to be applied to the training of their physicians. The added argument that it is more important for a conservator to acquire practical skills than an academic understanding of the materials with which he is dealing equally shows a failure to understand the business of a university, and makes the assumption, already denied, that a degree or diploma represents the final stage in the making of a conservator. It seems inescapable, therefore, that all advanced courses should be taught to, and be seen to be taught to, a university degree level. It is equally true that all introductory courses should aim at levels equivalent to those of first-year university courses.

It is unfortunate that some institutes find themselves in a position where it is inadvisable to examine their students or to offer more than a certificate of attendance, despite the fact that their teaching standards may be as high as those of any university. While one understands the political pressures that cause such a situation to develop, it places the good student at a disadvantage and may leave the weak ones undiscovered. Thus, rather than standards of attainment, some students who must, for one reason or another, travel abroad to gain their training may receive for their efforts only a certificate of attendance, while others may receive a degree or diploma, depending upon where they have elected to work.

In view of the variety of existing training programmes final accreditation might be carried out best by national professional organizations when academic understanding, technical skill and experience can all be taken into account. Ideally national professional organizations should co-relate their accreditation activities through an international body thereby facilitating desirable international mobility within the profession. But these procedures, however desirable would be difficult to establish and costly to operate adequately, it therefore seems logical to utilize the traditional and well proven practices of the best Universities.

- (2) Do you examine the motivation of prospective students?
- (3) If you are teaching introductory courses do they equate with first year university standards?
- (4) If you are teaching advanced courses do they equate with university degree standards?
- (5) If you are teaching introductory courses can the student proceed easily to advanced courses?
- (6) Do you help or advise the student to follow advanced courses?
- (7) If you are teaching specific courses do you ensure that the student has, or will, follow an introductory general course?
- (8) If you are teaching short courses are they so devised that taken serially they could add up to an extended course?
- (9) Are you taking active steps to ensure that a student gains adequate supervised practical experience before, during and after the training programme?
- (10) Do you properly examine the students during and on the completion of the programme to ensure high levels of competence and understanding?
- (11) Do you have adequate means of discouraging students who prove to be unsuitable potential conservators?
- (12) Is the student given proper recognition of his performance during the training programme?
- (13) Is the student given proper recognition on completion of the training programme?
- (14) Is your programme description so clear that the student will know exactly where he stands when he has completed it?
- (15) Is your programme recognized as being acceptable to the Conservation profession?

#### QUESTIONNAIRE

Organizers of conservation training programmes should ask themselves these questions. There should be no negative answers with respect to a well conceived programme!

- (1) Before accepting a student do you ensure that he has adequate academic attainment?  
craft-training?  
field/museum/studio experience?

## PROJET DE FORMATION DES RESTAURATEURS

Liliana Stanojlovic

Archives Nationales du Québec  
85, Rue Ste Thérèse  
Montréal  
Canada

## RESUME

Le service des Archives nationales du Québec à l'instar des autres services nationaux d'archives, doit assurer la conservation d'une abondante richesse documentaire et satisfaire les besoins de la recherche historique. Cette obligation exige de la part du personnel, attaché au laboratoire de restauration un travail d'une telle ampleur que nous avons été amenés à réfléchir sur les moyens d'accélérer ce travail pour nos besoins et ceux des autres organismes publics et privés.

En effet nous avons constaté que l'effort considérable consacré à la recherche dans le domaine de la restauration, n'a pas été accompagné d'un développement semblable du travail pratique. Pour corriger cette situation, nous venons vous proposer bien modestement quelques réflexions sur un programme de formation de restaurateurs appelés à créer et développer des ateliers de restauration. Nous examinerons ensemble les exigences particulières, notamment d'ordre académique de l'implantation de notre programme de formation.



Le Québec s'est doté d'un véritable service d'Archives nationales en 1969. Outre la responsabilité de tous les dossiers gouvernementaux devenus inutiles à l'administration courante, le Conservateur des Archives nationales du Québec s'est vu confier la garde des anciennes archives françaises créées en Nouvelle-France et dans une large mesure conservées intactes depuis la conquête anglaise en 1760.

Outre le dépôt de Québec établi dans la capitale provinciale dès 1920, nous avons ouvert récemment des dépôts à Montréal et Trois-Rivières pour satisfaire aux exigences des chercheurs répartis sur un territoire cinq fois plus vaste que la France. Dans ces trois dépôts, nous conservons des documents à la fois très importants et, pour nous, très anciens: archives des gouverneurs et des intendants, registres des justices royales et seigneuriales (Conseil supérieur, juridictions royales, bailliages), minutiers des notaires depuis 1636, etc.

Par ailleurs les registres d'état civil, sans solution de continuité et de présentation uniforme depuis les origines du Québec sont conservés en double exemplaire, tous deux réputés originaux. Ils font l'orgueil de nos paroisses et de nos administrations. Chaque famille peut aisément y retracer son origine et y suivre son évolution. La stabilité sociale et politique de notre pays a grandement contribué à la conservation de nos archives essentielles de même que de celles de nos communautés religieuses depuis leur implantation chez nous.

Ces archives heureusement parvenues jusqu'à nous, sont pourtant menacées aujourd'hui par une détérioration rapide due aux conditions actuelles de conservation. Bien que, depuis dix ans, l'Association des archivistes du Québec ait entrepris un vaste programme de sensibilisation à la valeur des documents d'archives, peu d'efforts ont été consacrés à la diffusion d'une connaissance élémentaire des conditions idéales de conservation.

Aux Archives nationales du Québec, aucune action systématique n'avait été entreprise avant notre venue en 1973, favorisée par l'actuel directeur des Archives nationales, M. André Vachon. Il a su



convaincre les autorités du Ministère des Affaires culturelles de la nécessité d'engager un restaurateur professionnel et de l'équiper d'un laboratoire spécialisé. Depuis lors, nous travaillons à mettre sur pied ce premier laboratoire de restauration tout en procédant, dans un laboratoire temporaire au traitement de nos documents les plus avariés.

En créant les Archives nationales, le gouvernement du Québec, s'il assurait la protection des archives de l'état, fournissait aussi aux chercheurs l'occasion d'entreprendre de multiples travaux; se soustraire à cet impératif de la diffusion est impensable, et il ne nous appartient pas de soulever ici de débat sur la primauté de la conservation sur la consultation. Mais cette mise à la disposition d'un vaste public de nos richesses documentaires pose le problème de la manipulation quotidienne de centaines de documents anciens. Bien sûr, nous pourrions microfilmer le tout, quoique à un coût excessif; le processus de détérioration, pour être retardé, n'en continuerait pas moins sa marche. Nous avons constaté maintes fois que ces documents les plus en demande sont dans un état pitoyable. Aussi en sommes-nous venus à réfléchir à l'établissement d'un programme de formation de restaurateurs susceptibles de renforcer notre équipe et de sauver, avant qu'il ne soit trop tard, le plus grand nombre possible de documents d'une incontestable valeur culturelle.

Chaque jour, dans les grands laboratoires nationaux, on expérimente de nouveaux procédés chimiques ou techniques pour le traitement des documents. Combien de grands chimistes ont fait avancer nos connaissances dans ce domaine! Nos revues spécialisées regorgent de compte-rendus de recherche et ne cessent de nous ouvrir de nouveaux horizons. Dans la pratique quotidienne, cependant, l'expérience nous convainc que chaque nouveau procédé doit respecter les exigences suivantes:

- 1 - Arrêter le processus de détérioration des documents et assurer leur protection.
- 2 - N'endommager les documents ni chimiquement ni physiquement.

- 3 - Préserver la texture des documents.
- 4 - Permettre la réversibilité du traitement entrepris.
- 5 - Ne pas être trop coûteux.

Et s'il est indispensable que les diverses méthodes de restauration soient constamment éprouvées et perfectionnées, il est également nécessaire d'encourager et d'accélérer la formation d'un personnel professionnel de plus en plus nombreux pour assumer les tâches énormes de conserver les archives tant publiques que privées de nos pays.

En effet, l'effort consacré jusqu'ici à la recherche s'est poursuivi en l'absence ou au détriment d'un développement parallèle du travail pratique, et il nous apparaît urgent de corriger cette situation. Nous nous proposons de vous exposer très sommairement quelques réflexions à cet égard, en espérant surtout créer un climat favorable à une discussion qui devra se poursuivre dans les années à venir.

Quel que soit le degré de compétence visé par le candidat, il est deux impératifs qu'il convient dès maintenant de signaler. La restauration est un art et, comme tel, elle exige une habileté particulière et un réel sens esthétique. De plus, la valeur culturelle des documents qui nous sont confiés et leur caractère unique doivent nous inciter à exiger des candidats une culture assez vaste pour leur permettre d'évaluer l'importance de leur travail et la responsabilité qui leur échoit.

Autres critères fondamentaux: il faut recruter des diplômés en chimie ou en sciences humaines (notamment en histoire, en archéologie, en ethnologie, en muséologie et en bibliothéconomie), qu'ils soient au reste de niveau collégial (pré-universitaire) ou universitaire.

Au Québec, les besoins, dans le domaine de la restauration, sont immenses non seulement aux Archives nationales mais aussi dans les services d'archives privées, puisque notre profession y était inconnue jusqu'à tout récemment. C'est pourquoi il est urgent de former des cadres appelés à créer des ateliers de restauration, sans négliger pour autant la formation de techniciens.

A notre avis, la formation de nos restaurateurs devrait répondre aux exigences académiques suivantes:

- 1 - Restaurateur professionnel: Diplôme universitaire, stage pratique et théorique de quatre ans, suivi d'un examen de compétence professionnelle.
- 2 - Assistant-restaurateur: Diplôme collégial (pré-universitaire), stage pratique et théorique de trois ans, suivi d'un examen de compétence professionnelle.
- 3 - Technicien en restauration: Diplôme d'études secondaires, stage pratique de deux ans suivi également d'un examen de compétence professionnelle.

Pour accéder à un niveau supérieur de compétence, l'assistant-restaurateur et le technicien devront compléter respectivement des études universitaires et collégiales suivies d'une année supplémentaire de stage pratique et théorique.

Par ailleurs, tant pour le restaurateur professionnel que pour l'assistant-restaurateur, le programme de cours théoriques devrait comporter au moins les éléments suivants:

Histoire et technologie du papier  
 Histoire et diffusion de l'alphabet  
 Description des divers supports de l'écriture au cours des âges  
 Facteurs de vieillissement du papier  
 Maladies et destruction des documents  
 Histoire de la restauration  
 Méthodes de la restauration  
 Conservation dans les dépôts d'archives.

Cependant, nos ressources humaines et matérielles ne nous permettant pas d'accueillir tous les candidats désireux d'exercer notre profession, nous devons établir un ordre de priorité: les besoins des Archives nationales du Québec, ceux des autres organismes gouvernementaux, enfin ceux des institutions privées.

75/24/4-6

Payés par leur service respectif, les fonctionnaires en stage chez nous apprendront les divers processus de restauration en travaillant sur nos propres documents. Ainsi les Archives nationales se verront en quelque sorte dédommagées pour les services professionnels rendus aux divers organismes qui en bénéficieront.

Voilà, brièvement, l'état de notre réflexion aux Archives nationales du Québec, et l'orientation qu'il nous paraît devoir donner à nos efforts pour la conservation de notre patrimoine archivistique.

Nous remercions le Comité pour la Conservation du Conseil international des Musées de nous avoir si aimablement donné l'occasion de faire ce modeste exposé et d'engager, du moins le souhaitons-nous, un dialogue fructueux avec nos éminents collègues si dignement représentés à cette conférence.

*L. Stanojlovic*

Liliana Stanojlovic,  
Chef du laboratoire de  
restauration  
Archives nationales du Québec



SCHEMA POUR L'ORGANISATION D'UN CENTRE POUR LA FORMATION  
DE TECHNIQUES EN CONSERVATION - ET RESTAURATION DE BIENS  
CULTURELS ET PROGRAMME D'ETUDES

Juan A. Laguna Vélez

Departamento de Arqueología  
Instituto Central de Conservación y Restauración  
Palacio de America, Av. Reyes Catolicos, Ciudad  
Madrid 3, Espagne Universitaria

INTRODUCTION:

La nécessité, chaque jour plus pressante, de -- promouvoir des travaux, acheminés à la sauvegarde de notre immense Patrimoine Artistique et Culturel, fait coexister dans notre pays la revision absolue de ce sujet, - posant, en principe, d'une manière strictement provisoire, en attendant les résultats que l'alors Institut Centrale de Conservation et Restauration pouvait rendre, surtout à travers de l'Ecole que, pour la formation de techniciens, était prévue dans la règle légale de sa création. Depuis l'an 1961, quand on constitua ce Centre, nourri, en principe, avec des personnes provenantes la plupart du champ artisanal et artistique, conseillées par des spécialistes en autres matières telles que l'Histoire de l'Art, la Physique et la Chimie, l'Archéologie, etc., l'Ecole de Techniciens ajouté à ce Centre recevait directement les résultats des travaux que, dans une ligne de stricte recherche, constituent les premiers pas dans la lutte pour la conservation des biens culturels qui, comme héritage des hommes qui nous précéderent, nous avions l'inexcusable mission - de protéger et de transmettre. Cela-là fut, donc, une étape d'enseignement que, quoique faible en résultats, dû à son extrême jeunesse, allait à établir des critères excellents ainsi qu'un "modus operandi" dans les chemins de - respect à la besogne et rigueur internationalement proposés, et qui se renforcerait avec le stimule et désir de - superation constante des promotions succesives de gradués.

Quelques ans se sont passés depuis lors et on - commence déjà à sentir la nécessité de l'urgente de mettre au jour ce sujet, afin de ne pas tomber dans cette rampe fatale qui constitue la confort et la manque d'interet.

Notre patrimoine culturel à besoin de cela et - le moment est arrivé de l'accueillir.

ORGANISATION DU CENTRE DE FORMATION:

Ma petite contribution a ce Congrès veut être - un schéma du Centre idéal. Probablement pour beaucoup -- d'entre vous, les situations et surtout les besoins posés pour mener à bout une formation efficace des techniciens en conservation et restauration, peut différer de ce que vous connaissez habituellement. Dans ce sens, je me permets de rappeler qu'il s'agit là d'un étude réalisée pour mon pays, qui peut être ou non compatible avec les problèmes d'autres pays, mais qui répond à notre réalité.

D'abord, je dirai que l'immense manque de spécialistes dans ce domaine empêche de constituer le cadre de professeurs que, par eux mêmes, pourraient enseigner - une matière déterminée. Deuxièmement, nous avons le problème de l'impasse auquel je faisais référence ci-dessus, de quelques professionnels à la recherche et divulgation - de nouvelles méthodes de travail et à la mise au point de recherches dans toutes les matières que cette spécialité comporte. Je tiens à répéter, que je ne veux pas faire -- critique, mais tout en m'appuyant seulement dans l'expérience, je veux chercher des solutions qu'iront à repercuter directement sur la meilleure préservation de nos -- biens culturels.

Dans cette organisation, reflété sur l'organigramme ci-joint, nous partons de quel niveau doit posséder le candidat à élève de ce que nous pourrions appeler: - "Ecole Technique de Conservation et Restauration de Biens Culturels".

Les expériences menées à bout sont conseillables de posséder le diplôme de Baccalauréat Supérieur, tel y - comme il y est établi actuellement et d'y passer avec succès un examen d'admission en accord avec les normes de sélectivités établies par le Ministère de l'Éducation et de la Science. Ceci pourra démontrer, en certaine mesure, -- pas le tas de connaissances du candidat mais sa conviction et son critère pour se vouer à cette tâche, de sorte que dans l'Ecole n'existent pas des personnes inadaptées.

Comment doit être l'Ecole organisée pour donner à l'élève les connaissances appropriées?

Par le moment, nous partirons d'une Direction - que, avec un caractère général, aient les fonctions suivantes: La représentativité maximale du Centre, coordination générale des programmes d'études et rapports avec -- les Autorités académiques desquelles le dit Centre dépend. Pour cela, on a besoin d'une personne responsable, avec - une connaissance supérieure de n'importe quelle matière, avec un prestige reconnu national et internationalement, auteur de livres, publications, et conférences de haut ni

veau et, surtout, avec une immense capacité de travail et de sacrifice.

Le Secretariat, aussi de caractère général, aura la double versant de collaboration avec la Direction - et contrôle économique. Pour le mener à bout il n'est pas nécessaire -quoique intéressant- que ce poste soit occupé par une personne procédante de l'Ecole ou qui connaisse la matière mais, en revanche, elle devra connaître à la perfection ses tâches à remplir afin de que tout le travail soit au jour.

Nous devons aussi remarquer, comme point très important, la création d'un Centre de Documentation comprenant les services de Bibliothèque, Photocopies, préparation et montage de publications, Photothèque, Cinémathèque et archive de rapports des travaux.

Un service nécessaire, sous le contrôle du Chef d'Etudes serait un magasin pour garder les matériaux que, bien provenants d'excavations, musées ou collections de -- n'importe quel type, réunissent la variété, sinon la qualité opportune, pour mener à bout le programme pratique de formation sans aucun problème. Dans ce sens il est important de remarquer la tâche de collaboration des différents musées nationales, avec l'apport de leurs fonds les moins importants.

Nous passons ensuite aux différentes Spécialités que l'on peut étudier avec caractère générale de Graduation dans ce Centre que nous proposons.

A la tête de chacune des dites Spécialités nous avons placé un Chef d'Etudes qui constitue, probablement, un des chaînons les plus importants de cette chaîne qui à déjà sur elle la tâche de coordination des programmes de formation et des responsables de chacune des matières, afin de que ces Programmes soient accomplis.

Ils dépendront, exclusivement, du Directeur Général à qui ils devront proposer les plans d'études de chaque cours dans une séance spéciale. Il est indispensable que ce poste soit seulement occupé par des personnes possèdent le Diplôme correspondant de chaque spécialité de Conservation et Restauration ainsi qu'une large expérience.

Le développement des études dans chacune des spécialités d'Archéologie, chefs d'oeuvre et papier ou livres et documents, nous le pourrions poser de cette sorte:

Une première phase de 3 ans avec le niveau de graduation en Ecole Universitaire de degré moyen, avec formation théorique et pratique. Un deuxième cycle de --



caractere inter-matieres menant au gradué à une specialité concrète dans un vaste domaine de matieres à choisir - par le propre gradué et avec l'approbation de l'Ecole. En fin, l'accomplissement d'un travail en n'importe quel Centre de categorie internationale, d'une durée d'un an, qui servirait comme licenciature dans des specialités determinées. Ainsi donc, les deux dernières années se passeraient hors du cadre de l'Ecole (en Université ou dans des Centres speciales) quoique sans perdre l'attachement à la dite Ecole.

Ils en resultent donc interessants les contacts que, dans ce sens, puissent se produire, avec des Centres nationales comme l'Universite, C.S.I.C., J.E.N., etc. ou internationales comme l'I.R.P.A., le Restauro, Le Paul Coremans, etc.

Pourtant, nous irons detachant, à travers d'un programme de formation, les diferentes matieres que, dans les trois premiers cours, devront se developper afin d'atteindre une efficacité authentique dans la formation, et, surtout, d'y parvenir à que le Gradué obtient son Diplome sans se trouver dans des conditions d'infériorité pour affronter des problemes communs que puissent poser les materiaux constitutifs des chefs d'oeuvre, objets archeologiques, dépouilles paleontologiques, livres et documents, qui risquent, de jour en jour, de se perdre par l'action de n'importe quel machanisme d'alteration.

Nous parlions auparavant du sens inter-matieres de cette formation et de la manque en Espagne de personnes ayant developpé tous les sujets concernant à la -- preservation et à la restauration. Par cette raison, nous allons aussi doter l'Ecole avec un cadre de professeurs -- quelque peu special ainsi que d'un systeme de formation hors des canons habituels.

Pour cela et en nous appuyant sur le programme ci-joint nous avons voulu qu'avec les professeurs titulaires de quelques matieres il y aille la contribution de -- specialistes chargés de donner des cours monographiques, conferences et seminaires. Aussi, dans d'autres disciplines, il est necessaire la rotation des licenciés en diferentes matieres et, bien sur, le contraste d'opinions -- d'autres personnes dans les cours speciales et dans les causeries auxquels nous faisons reference ci-dessus.

La coordination apropiée et efficace et, partant, le succès de ce systeme est directement en rapport avec la personnalité du Directeur et des Chefs d'Etudes.

Le fait de donner les cours plus en laboratoires que dans des salles est d'un grand interet afin de -- que l'élève puisse se familiariser avec l'usage constant



d'appareils et de matériaux de laboratoire en general, ce que leur permet d'acquérir l'aisance necessaire pour agir dans chacun de ses pas. Si nous nous limitons à leur parler de matériaux sans leur permettre de les toucher, les manipuler et les connaître parfaitement, nous serons en train de leur imposer une entrave que leur sera tres difficile d'eliminer "a posteriori".

De la même importance est la collaboration optionnelle des élèves dans des campagnes de travail en profitant les periodes de vacances, Cette circonstance les fera de mettre en pratique, hors de l'ambiance et du confort du laboratoire, les connaissances acquises et les porteront à finir sa graduation avec un "curriculum" estimable et, surtout, leur donnera de sureté en eux mêmes pour affronter la vie sociale et professionnelle.

Nous allons faire reference ensuite aux cas de formation pour Postgradués, qui comportent la dedication spéciale à quelques matériaux et problemes determinés.

Nous croyons que cette deuxieme etape de formation, equivalente au 2eme cycle des études universitaires, doit comporter une diversité d'opportunités tel, qui permette aux Postgradués de choisir librement un minimum de matières à étudier quoique ces matières soient assimilées à différentes Facultés ou Centres d'Enseignement.

L'etape finale consistera à l'accomplissement d'un travail sur sa specialité, accompli dans un centre national ou etranger, comptant avec les conditions appropriées tant en ce qui concerne la consultation scientifique come en ce qui concerne les moyens et installations.

La lecture et publication de ce travail se fera immédiatement après son accomplissement et pendant celui-ci. le Postgradué doit compter avec les aides économiques prévues à l'Université afin de que cela n'entrave pas l'accomplissement du dit travail.

Finalement, nous ferons reference à la situation administrative et financière qui doit avoir une Ecole Technique pour la formation de Specialistes en conservation et restauration, Dans ce sens, il est important de signaler la necessité de qu'il s'agit d'un Centre avec attachement à l'Université, comme n'importe quelle Ecole Technique de degré moyen, et avec une autonomie budgétaire suffisante pour atteindre ses buts, quoiqu'elle puisse compter avec personnel auxiliaire assimilé à l'Administration de l'Etat.

75/24/5-6

PROGRAMME D'ETUDES (3 Cours de Graduation)

Specialité d'Archeologie:

- a) Archeologie generale. Histoire et evolution de la technologie. Cours Monographiques (optionels). Causeries - De specialistes. Excavations et prospections. Pratiques (3 Cours).
- b) Biologie basique. Mechanisme biologiques d'alteration et ses conséquences. Causeries de spécialistes. Pratiques de laboratoire (1 Cours).
- c) Dessin archeologique et ses representations. Planimétrie. Topographie. Pratiques (2 Cours).
- d) Physique et Chimie appliquées à la conservation et restauration des differents matériaux archéologiques. Pratiques de laboratoire. Causeries de spécialistes (3 Cours).
- e) Photographie et ses techniques. Macro et microphotographie. Rayons X, ultraviolet, infrarouges, etc. Pratiques. (1 Cours).
- f) Museologie et Museographie. Critères de selection, exposition, illumination, circulation, etc. Etude d'alterations dans les musées. Dependences techniques. Causeries de spécialistes. Pratiques de montage. (2 Cours).
- g) Pratiques de conservation et restauration. Description du materiel d'atelier et de laboratoire. Application des techniques de preservation et restauration sur des materiaux archeologiques divers. Visites à artisans. (3 Cours).
- h) Techniques et criteres de conservation et restauration des differents materiaux archeologiques. Etude des alterations naturelles et accidentales. Facteurs intervenant dans l'etat de conservation. Causeries et Cours - de specialistes (3 Cours).

SPECIALITE DE CHEFS D'OEUVRE (peinture et sculpture)

- a) Histoire de l'Art et ses techniques depuis la Prehistoire jusqu'à nos jours. Causeries de specialistes. -- Cours monographiques. (3 Cours).
- b) Biologie basique. Mechanismes biologiques d'alteration. Traitements bactericides. Causeries de spécialistes. - Pratiques de laboratoire. (1 Cours).
- c) Dessin et techniques artistiques (peinture et sculpture)

Techniques et criteres de conservation et restauration de chefs d'oeuvre. (3 Cours).

- d) Physique et Chimie appliquées. Etudes des materiaux (- (colles, adhésifs, supports, préparations, dissolvants et diluants, etc.). Protection et arrachage de peintures. Pratiques de laboratoire. Causeries de specialistes. (3 Cours).
- e) Photographie et ses techniques. Macro et microphotographie. Techniques speciales (Rayons X, infrarouges, ultraviolets, etc.). Pratiques (1 Cours).
- f) Pratiques de conservation et restauration de chefs -- d'oeuvre (toiles, panneaux, murales, sculpture, "forrations", rentelado de couleur, stucages, nettoyages, -- reintegration, arrachages, etc.). Causeries de specialistes. (3 Cours).
- g) Supports pour peintures. Supports classiques, bois et supports en matériaux syntétiques et d'autres maté-- riaux. Causeries de specialistes. Pratiques. (1 Cours)
- h) Museologie et Museographie. Criteres de selection, exposition, illumination, circulation, etc. Etude d'alte rations dans les musées. Dependences techniques. Prati ques. Montage de musées. Causeries de specialistes (2 Cours).

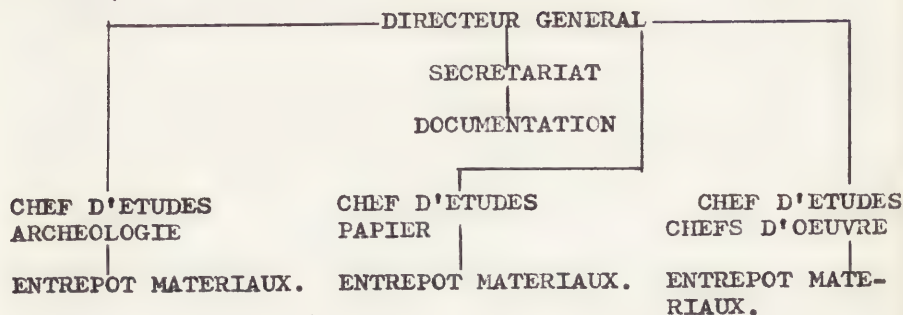
SPECIALITE DE PAPIER: En preparation.

#### RESUME:

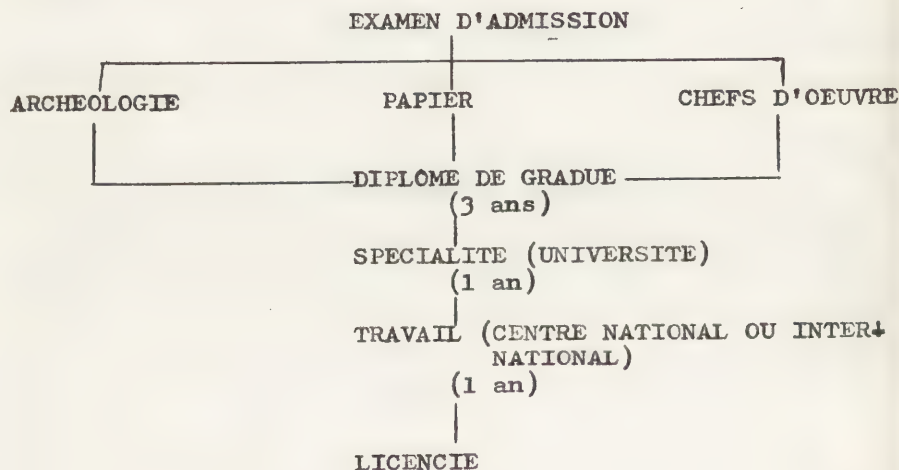
Le présente travail étudie la situation de l'en-- seignement pour la formation de techniques en Conservation et Restauration en Espagne, et il présente un projet de organisation d'un programme d'etudes raisonnable, en se -- basant dans les possibilites humaines et techniques disponi-- bles.

75/24/5-8

ORGANISATION DE L'ECOLE



CORRELATION D'ETUDES





LA FORMATION DES TECHNICIENS RESTAURATEURS DE  
DOCUMENTS GRAPHIQUES EN ESPAGNE

Carmen Crespo

Servicio Nacional de Restauración de  
Libros y Documentos  
Serrano 115  
MADRID 6  
Espagne

Depuis 1973, le Service espagnol de Restauration des Livres et des Documents organise des cours de formation de techniciens restaurateurs de documents graphiques. La durée des études est de trois ans et les disciplines au programme sont les unes théoriques (histoire du document graphique, histoire de la reliure, fonds bibliographiques et documentaires espagnols, notions de paléographie, de diplomatique et de sigillographie espagnoles, critères et techniques de préservation et de restauration), d'autres théorico-pratiques (dessin, gravure et impression, notions de physique, de chimie et de biologie appliquées, notions de reprographie) et d'autres enfin, pratiques (techniques de reliure, processus de restauration manuelle et mécanique du document graphique sous tous ses aspects). Ces cours de même que ceux pour les professionnels de la restauration que le Service se propose d'organiser dans un proche avenir, sont destinés non seulement aux Espagnols, mais également aux élèves de n'importe quel pays et, spécialement, à ceux provenant du monde Hispano-américain. Ces efforts tendent à assurer au personnel spécialisé un niveau technique élevé qui garantisse une restauration d'une grande qualité, bien loin de l'empirisme traditionnel.

La mise en marche, à la fin de l'année 1970, du Service espagnol de Restauration des Livres et des Documents, créé un an auparavant dans le but de restaurer les pièces détériorées du patrimoine bibliographique et documentaire national, d'étudier scientifiquement les causes d'altération de ce matériel et de former le personnel spécialisé nécessaire pour remplir cette tâche, a posé aux directeurs du nouveau service un problème difficile de recrutement de personnel compétent.

Jusqu'alors en Espagne, comme dans bien d'autres pays, il n'existait que quelques rares restaurateurs, dispersés dans les archives et les bibliothèques, autodidactes à la formation essentiellement empirique, dépourvue de la base de connaissances scientifiques nécessaire pour compléter l'habileté manuelle dont le professionnel a besoin dans ce domaine, comme personne ne l'ignore.

Il manquait une école de formation spécifique en matière de restauration des documents graphiques. Le Service recruta son premier noyau de spécialistes parmi les diplômés de l'Ecole des Arts appliqués et des Métiers artistiques, de l'Ecole des Beaux-Arts et de l'Ecole des Arts décoratifs. Il s'agissait des personnes ayant la formation la plus proche possible de la formation requise et dont on avait la garantie dès le départ qu'elles possédaient l'adresse manuelle nécessaire, même si elles ne s'étaient jamais occupées de restauration. Ce n'est que dans le domaine de la reliure, d'un intérêt indéniable pour la restauration du matériel bibliographique, qu'il fut possible de trouver un niveau professionnel élevé, grâce à l'existence d'un métier bénéficiant d'une grande tradition.

L'enseignement dispensé par quelques restaurateurs formés dans des centres étrangers, les visites et les brefs séjours dans ces centres nous permirent de disposer en peu de temps d'un premier noyau de professionnels d'un niveau très acceptable.

Ces derniers firent démarrer les activités du Service dont ils constituèrent la base de fonctionnement des différents départements et, en même temps, ils devinrent les maîtres des nouveaux venus au fur et à mesure de l'augmentation du personnel de restauration.

Le système de formation consistait en un stage tournant à travers tous les départements afin d'obtenir la préparation la plus complète possible dans tous les aspects de la restauration, aussi bien manuelle que mécanique et des documents graphiques. Au terme de cette période, les stagiaires s'incorporaient dans les laboratoires en fonction des besoins du travail et de leurs dispositions personnelles.

Dès le début, nous avons voulu parvenir, pour ce personnel, à un niveau technico-culturel réellement supérieur, conscients que nous étions de la nécessité de remplacer la conception traditionnelle du restaurateur habile par celle du professionnel qui, en même temps que l'adresse artisanale indispensable, a les connaissances scientifiques et culturelles lui permettant de prendre pleinement conscience de la responsabilité de sa fonction. Le Service organisa donc des conférences et des colloques sur les thèmes spécifiques de la conservation, de la restauration et des caractéristiques du matériel des archives et des bibliothèques, objet de notre attention, pour que nos restaurateurs dominent ainsi ces trois registres, technique, scientifique et culturel, que nous considérions comme essentiels.

Dès le départ également, nous avons considéré la méthode adoptée comme une solution d'urgence et jamais comme définitive, pour de nombreuses raisons: 1) la simultanéité au sein du Service des fonctions d'enseignement et de restauration en diminuait la capacité d'action et le privait d'une certaine souplesse; 2) le manque d'espace limitait exclusivement l'enseignement aux "membres de la maison", sans ouverture possible sur l'extérieur; 3) avec ce système, le Service national de Restauration pouvait à peine remplir la mission urgente qui était la sienne, à savoir installer des ateliers dotés du personnel qualifié dans de nombreuses archives et bibliothèques de l'Etat, voire aider d'autres institutions propriétaires d'un précieux patrimoine bibliographique et documentaire demandant une restauration, pour éviter ainsi que tout le travail de restauration ne gravite autour d'un même point et parvenir, par conséquent, à se consacrer plus intensivement à sa mission de recherche, à travers ses laboratoires de physique, de chimie et de biologie, et à la restauration des pièces qui, en raison de leur valeur culturelle extraordinaire ou de la complexité du problème qu'elles posent, exigent un traitement que seul le Service peut appliquer.

Pour tout le monde, il était évident qu'il fallait créer une école spécialisée et, en attendant que cette école reçoive l'autorisation officielle, actuellement à l'étude, organiser, au sein même du Service, des cours de formation de techniciens restaurateurs des documents graphiques.



Cela se fait depuis 1973 dans les conditions suivantes:

la durée des études pour l'obtention du diplôme de technicien restaurateur de documents graphiques est de trois ans (octobre-juin) avec une moyenne hebdomadaire de 20 heures de cours;

les disciplines inscrites au programme sont les unes fondamentalement théoriques, les autres mixtes et d'autres encore essentiellement pratiques.

En première année, il y a équilibre entre les unes et les autres (50 %). En seconde année, les disciplines théoriques occupent 25 % du temps et les 75 % restants relèvent de l'enseignement pratique. La troisième année, en revanche, est entièrement pratique.

#### Première année

##### a) Matières théoriques:

Histoire du document graphique. Elle étudie les divers supports de l'écriture, les instruments scripturaux, les encres, leurs usages culturels et leur extension chronologique, l'écriture, la décoration des manuscrits, l'imprimerie et ses principaux centres à travers les siècles, l'illustration du livre, la composition mécanique, les nouveaux supports graphiques comme le microfilm, etc.

Histoire de la reliure. Avec cette matière, on donne aux élèves une connaissance d'ensemble de la reliure et de ses caractéristiques à travers les temps, en s'attachant spécialement à la reliure en Espagne.

Patrimoine bibliographique et documentaire espagnol. Cette discipline a pour thèmes les caractéristiques et l'organisation des archives et des bibliothèques espagnoles.

Critères et techniques. Cette désignation générale recouvre l'étude de la nature, de la structure, des qualités et de la fabrication des supports et des éléments connexes du document graphique; des causes de leur dégradation; des mesures préventives et du processus de restauration.

##### b) Matières mixtes:

Forment ce groupe le dessin, la gravure et l'impression, avec l'étude de leur conception, de leurs techniques et de leur application pratique, et les notions de physique, de chimie et de biologie appliquées à la préservation et à la restauration (propriétés physico-chimiques des documents, caractéristiques chimiques de ceux-ci, notions



de mycologie, de bactériologie et d'entomologie).

c) Matières pratiques:

Techniques de reliure et Processus de restauration manuelle des documents en parchemin et en papier.

La première matière concerne la maquette complète du livre (différents systèmes de couture, nerfs, tranchefiles, gaufrage des couvertures, etc.).

Le processus de restauration comprend tous les moyens et procédés manuels de celle-ci suivant le programme de travail ci-dessous:

- Identification des matières (supports, encres et peintures) avec analyse de leur structure et de leur composition
- Identification des causes de détérioration
- Diagnostic et traitement
- Protection du document en cours de traitement
- Photographie appliquée
- Désinfection
- Nettoyage
- Elimination des taches
- Lavage
- Blanchiment
- Neutralisation
- Stabilisation hygroscopique
- Réapprêtage et consolidation
- Séchage et repassage
- Réparation et réintégration des parties perdues (greffes)
- Lamination (manuelle)

Deuxième année

a) Matières théoriques:

Notions de paléographie, de diplomatique et de sigillographie espagnoles. Connaissance des principaux types d'écriture, de documents et de sceaux espagnols.

Critères et techniques II. Etude du matériel archéologique ou artistique (nature, structure, causes de dégradation, etc.) avec certaines caractéristiques voisines de celles du matériel spécifique des archives et des bibliothèques.

b) Matières mixtes:

Notions de reprographie. Etude théorico-pratique d'optique et techniques photographiques.

75/24/6-6

c) Matières pratiques:

Restauration mécanique (lamination, réintégration). Restauration des reliures. Restauration des sceaux. Pratique de la fumigation avec chambre à vide.

Pour compléter sa formation, tout au long de l'année, l'élève fait une étude de recherche appliquée dans le domaine de la physique de la biologie et de la chimie, sur une matière d'archives ou de restauration.

Troisième année

Au cours de cette année, qui a un caractère entièrement pratique, l'élève réalise déjà tout le travail de restauration dans les laboratoires du Service lui-même ou dans l'une des bibliothèques ou archives du pays.

Conditions d'admission

Pour pouvoir suivre ces cours, il faut être en possession d'un diplôme de l'enseignement secondaire (baccalauréat supérieur, diplôme d'arts appliqués et métiers artistiques ou équivalent) et réussir un examen d'entrée consistant en un test et en un exercice pratique qui fait ressortir l'aptitude du candidat.

Nous estimons qu'avec l'instauration de ces études, nous avons accompli un progrès irréversible dans la préparation du personnel technique nécessaire à la tâche de restauration qui s'impose à un pays comme l'Espagne, au patrimoine bibliographique et documentaire si étendu, assurant avec son niveau élevé une restauration d'une grande qualité technique, à base scientifique solide, qui n'a plus rien à voir avec l'empirisme traditionnel.

Dans cette même perspective, l'Ecole se propose d'organiser par la suite des cours spécifiques qui seront destinés aux professionnels de la restauration et qui leur assureront à tous une mise à jour continue de leurs connaissances et de leurs techniques. Comme c'est déjà le cas pour les cours réguliers, il y sera fait place non seulement aux Espagnols mais aussi aux professionnels provenant de n'importe quel pays et, spécialement, à ceux du monde hispano-américain, si étroitement liés à nous du point de vue culturel et affectif.

# TRAINING OF RESTORERS IN THE WORKSHOP OF THE TRINITY COLLEGE LIBRARY, DUBLIN

A.G. Cains

Conservation Department  
Trinity College Library  
The University  
College Street  
Dublin 2  
Eire

Abstract - the case for gradually setting up small conservation workshops in all major libraries is presented. This inevitably will also mean a need for well-trained restorers and the author puts forward his ideas on how training should be carried out - the emphasis being put initially on good craft work under continual critical supervision. Then once a sure foundation of practical skill has been acquired, and not before, the student should have the opportunity of attending lectures, practical demonstration courses, visiting other workshops, etc., since a constant interchange of views/methods is essential for keeping alive enthusiasm/interest in the work. As good training needs good working facilities the lay-out of the author's own workshop which was expressly designed for the dual function of restoration and training, is briefly described.

---

The greatly increased interest in the well-being of library and archival materials, stemming largely from experience in Florence, has led to increasing preoccupation with work being done commercially through the lack of library facilities for restoration and suitably-trained restorers.

I should like now to present the case for the provision of workshops in large libraries, explain how I consider the training of restorers should ideally be carried out, and describe the lay-out of my own conservation department, designed for the dual purpose of restoration production and restorer training.

## Advantages of a library workshop

1. "Total control over the type of restoration carried out, the methods and materials employed.  
In considering the long-term consequences of what we do, the ultimate responsibility for good work lies here. The best, most skilful work is meaningless, valueless, if the materials employed are ephemeral, or if the unseen processes (stain removal and bleaching, sizing and deacidification solutions) have damaged the paper/skin in any way.



2. Maintenance of a sound ethical and aesthetical approach to book and manuscript conservation.
3. Possibility of constant revision of materials and methods employed in the light of new developments.
4. Immediate availability of advice/instruction for the restorer in the event of unforeseen problems or difficulties arising.
5. Easy access by librarians and scholars to the work in progress, especially important for problems involving the history of techniques employed.
6. Ability to function as an advisory centre for other centres in the course of establishment, libraries too small for their own workshops, and private collections.
7. Teaching potential.
8. Security.

#### Disadvantages of a library workshop

##### Expense!

It has been shown many times that the setting-up and running of a bindery by a library is neither economical nor very efficient, although as mentioned above it has obvious advantages which should outweigh economical considerations. Even the wealthiest library cannot afford the expenditure required to establish a bindery that gives the requisite productivity in financial terms. When discussing a workshop we do not, of course, intend the binding of sound modern material. We will be dealing with the unique items.

In this context, what price can be put on the confidence which comes from knowing that our increasingly valuable collections are being <sup>given</sup> the best possible treatment and care within the limits of our present state of knowledge? What judgement must be passed on the custodian who assesses everything only on the basis of unit cost - this is reference to valuable material?

If money be really short then it is undoubtedly better to leave the material well alone, rather than to authorise a doubtful unsupervised restoration.

#### Requirements of Trinity College Library in restoration terms

The material contained in the Library covers the whole range - that is, there <sup>are</sup> skin manuscripts, including illuminated works, printed books of all periods, maps, prints, drawings, documents and papyrus fragments. "here-fore all the possible phases of restoration will, at one time or another, have to be carried out, including disinfestation. With a general laboratory like this, where the type of work varies from time to time, and without particular emphasis having to be placed on any one type of problem, good facilities are justified because of time thereby saved. When there is also only a small staff( at the moment, myself with two



assistants in training) this is very important. After all, small workshops will be the norm, rather than anything again on the scale of the B.N.C.F.! Much of the work is also repetitive in nature, and expenditure on equipment and machines will be found to give good value in terms of efficiency, safety (for the work) and a reasonable productivity. Naturally the planning/laid-out of the workshop must be such as to permit, should the occasion for it arise, concentration on a particular problem. This could be, for example, having to deal with bundles and bundles of partly decayed records, sent in for treatment from outside centres. But I shall return to this point later when discussing the actual workshop.

Before beginning to discuss teaching plans in detail I think it is time some misconceptions were removed. Unfortunately, over the past years there has been the tendency to consider that the needs of libraries and archives were, from the restoration/conservation point of view, different and separate. This tendency has been encouraged by the fact that in many countries the state systems put responsibility for libraries and archives under two ministerial headings, so making free exchange of staff and ideas doubly difficult. In practice, of course, there is no difference. All the methods and materials which could be considered part of book/manuscript restoration will be equally applicable to archive restoration. The differences lie only in choosing what is to be done. Ideally this choice should be directed only by the conservation needs of the object itself but unfortunately pressure of work, especially when dealing with mass restoration as is often the case with archival restoration, will impose treatment limited to the bare essentials. However, when it comes to discussing training, there is no need at all for any artificial divisions, therefore the remarks which follow must be considered applicable to all fields of work involving the treatment of library and archival materials.

### Basic principles of training

Book/paper conservation is predominantly a manual, craft skill and emphasis throughout training must be laid upon practice, the acquiring of a sound foundation of good technique - something which is only achieved by repetitive execution, the making (and correcting) of mistakes under constant supervision and criticism by really skilled craftsmen. Thus the student-teacher ratio will inevitably be limited to not more than 2-3 to 1. All trainees must learn the basic skills to a degree that they become almost automatic, since only from this will come sound judgement and the confidence over the tools and materials which will enable problems to be faced easily, when the necessary theoretical knowledge is later acquired. Students who have begun their training with 'theoretical' courses, however good these may have been, are usually seen to be less than adequate on the practical level. In fact, many of my American students found that their time in the B.N.C.F. was invaluable, because it broke their 'fear' of the material itself. Repetitive work there, under pressure to produce, provided them with the dexterity and confidence (also productivity!) that previously they had lacked through

having had too theoretical a training. The other side of the coin is provided by the Florentines themselves. Because of the emphasis on production, we were unfortunately unable to establish a system of training, re-training and study on a day-release basis or its equivalent, as we should have liked to have done. The outcome for the B.N.C.F. is that the staff are extremely skilled, second to none in the practical sense, but only a meagre few have acquired a sound theoretical foundation in conservation - generally in their own time, and by their own efforts, but facilitated for those in Prints and Fine Binding who were fortunate enough to be in continual contact with foreign technicians and craftsmen. There must be a correct balance between the practical and theoretical sides of the training and this can only be determined for the individual, and not generally. There is much scope in our work for those who will be content to go on using methods/techniques developed by others, since the mass nature of our work requires rapid ~~and~~ precise often repetitive processing, but unless the more interested and talented trainees are given time and facilities for study and developing ideas then they will stagnate. This is always the danger in institutional workshops - a very unhealthy, unhappy situation will develop, unless the problem be anticipated and safeguards incorporated into, for want of a better word, the 'constitution' of the workshop. A thorough foundational theoretical training must be sandwiched between really critical supervision of the practical work, for all the members of staff, with the chance of more intensive study for those so suited. Inevitably an 'elite' will emerge - as things stand they rapidly become discontented and either leave the craft, or continue a frustrated existence, often thereby creating trouble in the entire workshop. Surely it is better to accept that different talents exist and encourage those more gifted to teach, help their colleagues with the development of improved techniques and a wider knowledge of their chosen field?

All aspects of the work must be learnt to the highest possible level - to very few people will come the opportunity to practise - always - one facet only of the work. We must try to avoid the danger (as does, unfortunately occur with some very specialised people) of the overall quality of the work being spoilt by weak facets (e.g. poor paper mending in a superlatively restored binding). Also we learnt in Florence that a higher level is achieved generally, even when there is specialisation, when everyone has learnt all the different phases of the work - then they much better appreciate the consequences for sewing of an improperly sized or mended paper, to cite only one example.

At this stage of the training, and in localities where facilities for this exist, students should be encouraged to attend further education courses in related subjects, such as calligraphy, printing, history of art, etc.

#### The right training at the right moment

The various stages of the student's training must be carefully timed if he is to benefit fully from every exposure/experience. I have seen, time

and time again, students sent on a training visit to an advanced studio/workshop prematurely, in that their basic knowledge and understanding ~~were~~ not developed sufficiently for them to recognise what was valuable and what less important. This was readily seen from the lack of balance or sheer ignorance displayed in their questions. The fundamental reason for visiting others is to see what they do, and why certain methods/materials have been chosen, possibly different from those taught to the student. If the student does not have the complete confidence in his basic skills which allows him to justify what he does, then he will not be in a position to judge the merit or otherwise of what others do. In fact, a complete waste of ~~everyone's~~ time!

But I must emphasise here that the important point is the right moment - the diverse levels of achievement within our craft are by and large mainly due to the isolation suffered by most workers (combined, of course, with the total lack of means of communication through any worthwhile publication). The most important gift is mobility - many of you will remember how dynamic were the early days at the B.N.C.F. - how much progress was made in such a short time, and how the meeting of so many 'top' (and not-so-'top'!) craftsmen, technicians and scientists enriched the knowledge and understanding of all who were privileged to experience it. The repercussions can be felt even to-day - in book restoration there is much less of that despicable attitude - 'in my country we do it this way', and I want some of that spirit to be introduced into the training of our young people to-day.

Of course, it is not possible for everyone to travel everywhere and so other methods must be found. Most workshops, for one reason or another, will have slightly different attitudes to what is done, enforced by the local conditions (for example, Lisbon, mud/water damage on vellum and oriental paper mss.; Library of Congress, brittle books - on a mass scale; Florence, mass flooding; Hanover State Archives, neglect of war/water damaged archives leading to mould damage; Bavarian State Library, war damage, flooding of early books, mss., etc.) therefore students should be exposed to the reasoning which lies, in every case, behind the choice of restoration methods adopted. They must have the possibility of learning from people who, by force of circumstances have developed particular skills in the various facets of the work.

There is need for centralised (at least on a regional basis, if not world basis) specialised training from the best possible people - a combination of lectures, demonstrations, practical working sessions. Since librarians and archivists must also be informed of the latest ideas/methods if they are to be able to co-operate happily with their restorers, perhaps it would be possible so to arrange matters that restorers and curatorial staff attended the lectures, the practical sessions being optional for the librarians/archivists? Some organisation along these lines is essential - no library could ever afford to duplicate for its own tiny staff all the bibliographical material now available in the Rome Centre, nor acquire the visual aids which are gradually becoming available, nor invite lecturers/demonstrators for a maximum audience of, say, 6 people - yet this kind of interchange of experience / opinions is absolutely essential for the advancement of our field of work.



75/24/7-6

Trainees and students are lucky in that for them it is relatively easy to obtain the means for travelling. But once training has -nominally at least -finished, the situation is rather different. The lack of a profit motive, the lack of urgency which surrounds the work which has to be done, can put a workshop at a disadvantage once the initial enthusiasm of the staff has <sup>and possibility of</sup> ~~cooled down~~. Potentially the conservation unit has a broad field of interest, constant development that must be used to maintain interest and thereby a high level of work. With this in mind, I am very much in favour of exchange possibilities whereby workers from one library could go and work in another for say, 3 months, and thereby be brought up against other ideas/problems. The often - vetoing problem of lack of money for travel purposes would be avoided by the straight exchange system - salaries being continued on both sides. I hope myself to arrange this for my people with a German library and would also hope that it could be arranged for others on a wider scale. By restricting participation in such schemes to fully-trained people there would not be the fall in production which inevitably would occur with half-trained people coming into a workshop.

Apart from these schemes we -all- need also to have the opportunity to meet - meet each other fairly regularly, to exchange ideas and information. The days when Florence was the Mecca of all book restorers were indeed valuable in enabling us to get to know each other in a way that the young people now in training have so far been denied. I hope that in some way we can begin to get together regularly again.

#### Planning a restoration workshop with training in mind

The design for the laboratory is based upon experience gained from working/studying in Florence, Germany and Austria, my early training in England, and endless conversations with other restorers! The emphasis is upon flexibility and a built-in capacity for growth.

The main workroom is designed for 'dry-processing' - the physical repair of paper and vellum, and all binding processes. Four people could work here concurrently on the same phase of the work, all equipment being duplicated for this purpose.

The wet-processing laboratory is isolated from the rest of the workroom so that humidity does not upset the work in the bindery and paper repair area. This is very important since both skin and paper materials are very susceptible to moisture changes which lead to distortion, either while work is in progress or later, on return to the book stack.

The general purpose workshop has been laid out as a good tooling and stamping department with facilities for working in metal, plastic and wood.

Since the available space was so high, advantage has been taken of this to provide more working areas in the gallery rooms - where as well as storage space, there is a small photographic darkroom and microfilm camera location.



Explanation of the Plans

- A General workshop  
 B Office- Documentation  
 C Wet process laboratory  
 D Mending area  
 E Binding area  
 F Air conditioning unit  
 G Drying cabinet

Gallery

- \*A Materials storage  
 \*B Stair  
 \*C Microfilm area  
 \*D Dark room  
 \*E Storage area and overhead  
 service area to (see above)

Equipment

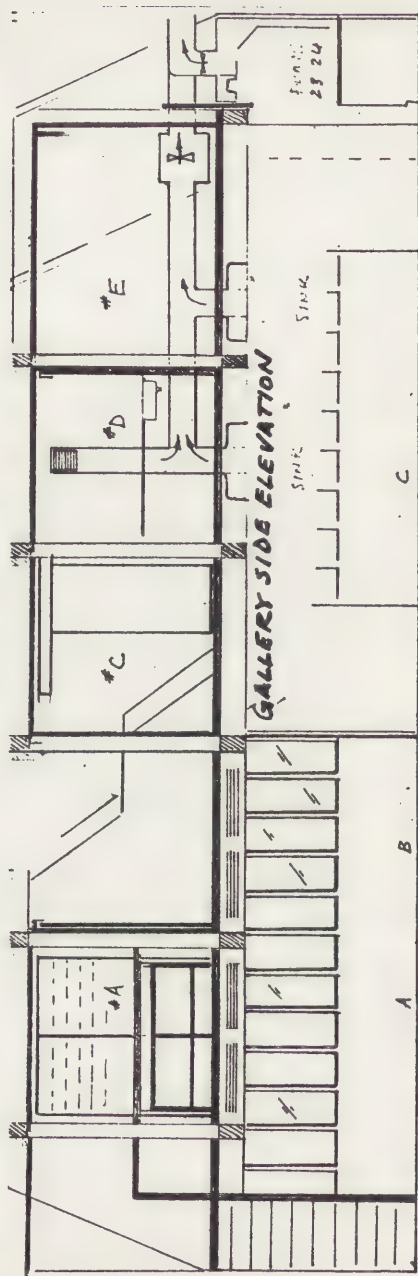
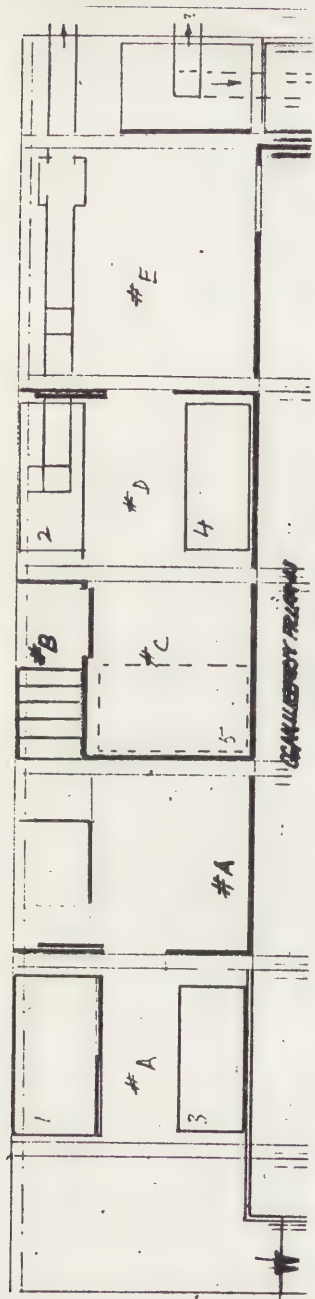
- 1 Bench - metalwork  
 2 " metalwork, machinery  
 3 " formica - service  
 4 " " - service  
 5 " woodwork, plain  
 6 " woodwork, Swedish pattern  
 7 " binding  
 8 " "  
 9 " "  
 10 " "  
 11 " "  
 12 " mending, with lightbox  
 13 " " with  
 14 " " "  
 15 " " "  
 16 Plan chest  
 17 " "  
 18 Bench, formica, service  
 19 " " service  
 20 Sink, stainless steel, jacketed  
 21 " " stainless steel  
 22 " " vertical wash  
 23 Fume cupboard - sink stainless  
 24 " " sink

- 25 Bench - with nipping press  
 26 " "  
 27 " "  
 28 " "  
 29 Board cutter  
 30 Paper guillotine  
 31 Standing press  
 32 Sink, standard domestic  
 33 Wall cupboard  
 34 " "  
 35 " "  
 36 " "  
 37 " "  
 38 Steel cupboard  
 39 Filing cabinet  
 40 " "  
 41 " "  
 42 Hydraulic press  
 43 Backing press

Gallery

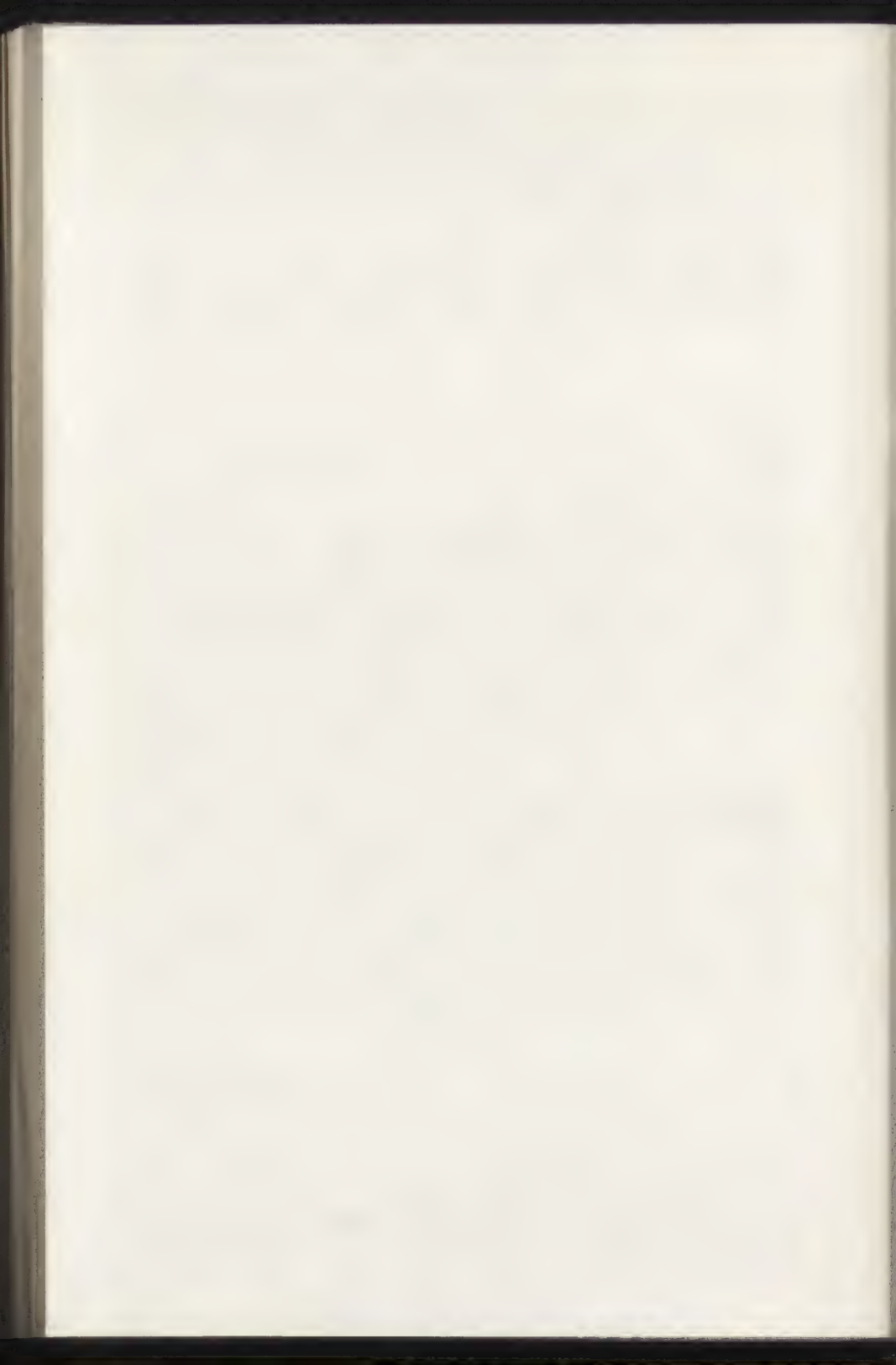
- 1 Storage area  
 2 Photographic wet bench  
 3 Service bench  
 4 " " photographic dry  
 processing  
 5 Microfilm camera

75/24/7-8



75/24/7-9







## A SIMPLE METHOD FOR THE CONSERVATION OF ZINC AND COPPER PRINTING BLOCKS

Jiří Čejka

National Museum  
Natural Science Museum  
115 79 Praha 1  
ČSSR

### A b s t r a c t

A method for the treatment of printing blocks made of zinc and copper, and their conservation has been described. Individual working processes have been discussed, especially the degreasing, the removal of corrosion products from the block surface ( for the zinc blocks by the amidosulphonic acid water solution and for the copper blocks by the water solution of the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid with the additive of hydrazine sulphate in ammonia solution), the surface treatment of blocks by the phosphatizing and chromatizing and the conservation of blocks by the protective layer of silicone oil , Lukooil MF or Lukooil 350. All processes for the printing block treatment have been modified in such a way that could be realized in each laboratory serving for conservation.

### I n t r o d u c t i o n

Printing blocks made of various materials are not just unimportant part of present-day collections in a great number of museums. Miscellaneous conditions of the treatment, conservation and preservation often have resulted in printing blocks that are damaged to a great extent or completely destroyed even when it concerns actually relatively youngish material. In this paper, there is described a simple way of treatment, conservation and storage of copper and zinc printing blocks. The applied methods are advisable even to other

objects made of copper and zinc, eventually of their alloys. The zinc blocks would be attacked by atmospheric oxygen and humidity and yield the surface to corrosion. This process is accelerated by further components which comprise the atmosphere, e.g. sulphur dioxide, hydrogen chloride, ammonia, organic acids. Step by step, there are formed products of zinc oxidation which are converted by the effect of atmospheric moisture and carbon dioxide into a white zinc hydroxocarbonate,  $\text{Zn}_3\text{Zn}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , that is identical with the mineral called hydrozinkite (Povarennykh 1966).

A transitive amorphous phase of variable composition is likely formed, similarly as in other cases (Caro, Lemaitre-Blaise 1969, Čejka, Urbanec 1973). The corrosion product designated as the "white rust" can be otherwise easily removed, however, the attacked surface mostly is substantially damaged (Čupr, Pelikán 1963). The corrosion of copper in air proceeds considerably more slowly in comparison with zinc materials. Intermediate product of copper corrosion is the red cuprous oxide,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite) that is slowly oxidized to the black cupric oxide,  $\text{CuO}$  (tenorite). The final product is a green patina the composition of which depends on the formation condition, the composition of surrounding atmosphere and other factors (Kalish 1971, 1972, Babčan, Ševc 1973, Garrels, Christ 1965, Naumov et al. 1971). This patina is mostly composed of copper hydroxosulphates,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  (brochantite) and  $\text{Cu}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$  (antlerite), incidentally of hydrochlorides,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (atakamite and paratakamite), in some cases of hydroxocarbonates, first of all, green malachite,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  and blue azurite,  $\text{Cu}_3(\text{OH})\text{CO}_3$  (Čupr, Pelikán 1963). The chemism of corrosion course was discussed in detail by a lot of workers (e.g. Komárek 1957, 1958, 1960, Čupr, Pelikán 1963, 1967, Kalish 1971, 1972 and others), therefore this question will not be repeated here.

### Experimental

#### Description of working procedures

##### 1. The block separation from supporting plate made of wooden

In some cases, especially the zinc blocks are often

fixed by nails to a wooden plate. This way of fixing is not convenient. The blocks have to be separated cautiously from the supporting plate to avoid the scratching or another damage of the proper blocks. No prolonged storage of plates is recommended. They are considerably damaged in most cases. In addition to it, there is no point in doing such storing because of practical point of view.

## 2. Removal of various conservation layers

The printing blocks are often covered by a layer of reagent for the conservation, e.g. paraffin wax, which can be several millimeters thick. Such a layer is necessary to remove by mechanical means before the following treatment. A mechanical stripping is mostly sufficient. No metal instruments should be used which could scratch or destroy these blocks by an improper application.

## 3. Degreasing of blocks

Residues of the applied conservation reagents, printing inks, various fats, perspiration components, and further undesirable impurities can occur on the surface of blocks. To remove them, some of the chlorinated hydrocarbon is very often used - carbon tetrachloride, trichlorethylene and others. (Pay attention to the decomposition of these solvents by light). The removal of some coatings, e.g. rests of printing inks is sometimes difficult. In this case, a series of various solvents is necessary to examine - acetone, ethanol, light petrol, ethylacetate, amylacetate and so on. The main process of degreasing is done by usual way. It is necessary to obey the ordered safety precaution and to modify the working place in a proper way because of the usage of volatile organic solvents some of which are harmful for health or by which can be formed an explosive mixture with air.

## 4. Corrosion products removal

The removal of corrosion products is one of the most important treatment in the whole working process. It is necessary to choose such reagents which can damage the treated material to the less extent, thus the printing blocks in our case. Corrosion of zinc block is manifested by the formation of greyish-white stains called as "white rust". We chose amidosulphonic acid for the removing of



"white rust" which contains both an effective dissolving component and even an inhibition one. Selection of a proper concentration for the water solution of amidosulphonic acid depends on the treated material. The corrosion test of zinc blocks in the amidosulphonic acid solutions of various concentrations at laboratory temperature (Fig.1) shows the enhancement of zinc dissolution with the increasing concentration. A full dissolution of the zinc plate was reached in the solution which can be regarded as saturated. (A part of amidosulphonic acid remains undissolved weight of which corresponded to the 20% solution).

Tab. I

D-values of the "white rust"

"White rust"		Hydrozinkite			
d(Å)	I <sub>rel</sub>	d(Å)	I <sub>rel</sub>	d(Å)	I <sub>rel</sub>
8,32	8				
6,89	8	6,66	10	6,77	10
3,12	2	3,14	5		
2,84	2				
2,68	10	2,72	7	2,72	6
				2,48	7
2,33	1				
1,54	10				
1,35	2				

Mikrometa Chirana apparatus, 114,6 mm camera, Cu-K alpha radiation, Ni filter, 40 kV, 20 mA, 3 hr  
strongest lines of hydrozinkite from the ASTM index

Thus, the smaller concentration of amidosulphonic acid, the more neglecting will be the zinc dissolution. Usually, an 1-5 % solution is recommended depending on the nature of the block failure. At the same time, the method in which we use tampons of cotton wetted in the amidosulphonic acid solution appears to be more convenient than the dipping of the whole block because the latter is connected again with the undesirable zinc dissolution and a deeper damage on blocks respectively. In most cases, an 1% amidosulphonic acid solution is sufficient; in the other cases a 3 resp. 5 % solution. The tamponage lasts from few minutes to several tens of minutes according to the extent of corrosion.



After the removal of corrosion products, the blocks are washed by distilled water and without drying, i. e. still wet are used for the after treatment. Copper blocks are attacked by corrosion to the less extent and more slowly than the zinc one. A great variety of corrosion products were stated in the introduction of this article which can be formed on the copper surface under various conditions. A lot of methods for their removing were suggested (Čupr, Pelikán 1963). After a series of tests, we could conclude in consent with others that the application of the water solution of Chelaton III, i.e.

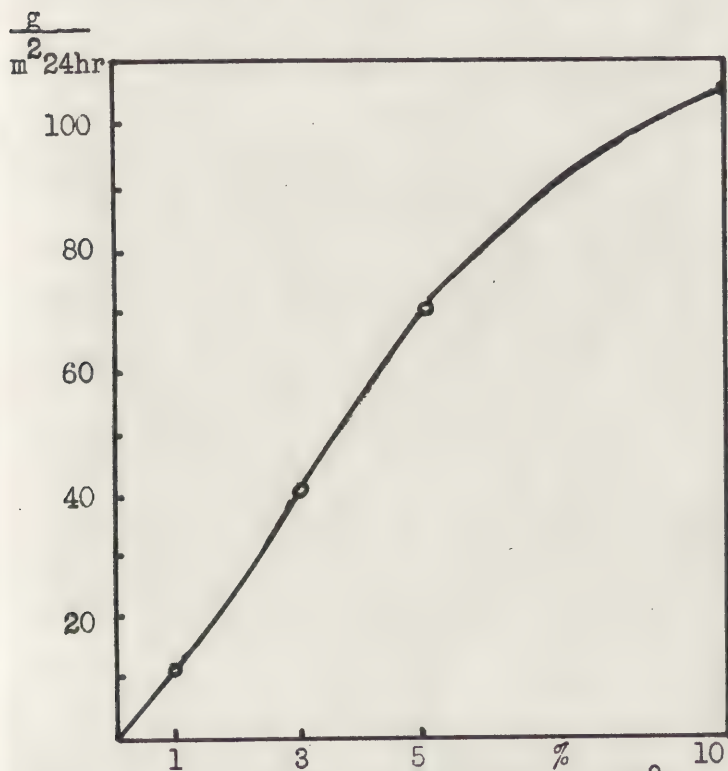


Fig.1 Zn -  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  system,  $20^\circ\text{C}$   
(Zinc weight loss treated by amidosulphonic acid water solutions of various concns)

disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid, with an additive in ammonia solution for oxygen bonding (hydrazine sulphate) (Komárek 1958, 1960) is most favourable. The use of tamponage is the best. The dipping of the whole object into the "Komárek solution" is necessary only with blocks deeply attacked by corrosion.

The preparation of "Komárek solution" :

The amount of 5 g of hydrazine sulphate (guaranteed reagent) is dissolved in 150 ml distilled water and mixed with 300 ml ammonia solution 25% (guaranteed reagent). After mixing, the Chelaton III (guaranteed reagent) solution, containing 15 g of the compound in 150 ml distilled water, is added and the whole content is again well mixed.

The working process is completed in few minutes in most cases. Time of tamponage or dipping is necessary to choose case after case according to the nature and the extent of corrosion effect. The blocks are thoroughly washed after the removal of corrosion products by distilled water and still wet are used for the following treatment.

#### 5. Surface treatment-Stabilization of block surface

A line of surface treatment processes was described which could be realized with various success (Čupr, Pelikán 1963, 1967). We proved the series of recommended solutions, first of all, for the chemical treatment of surfaces by phosphatizing and chromating (Čupr, Pelikán 1963, 1967, Losos 1959, Bartoníček et al 1966, Tědt et al. 1955, Konzervátorské praktikum 1972). In both cases, i.e. by phosphatizing and chromating a coating of insoluble phosphates or chromates, resp. their mixtures is formed on the metal surface. Further formation of corrosion products is suppressed. We used a 0,5% potassium dichromate solution for the chromating of zinc blocks. The copper blocks chromating was performed by us in an 1% potassium dichromate solution. The surface of zinc blocks can be treated also by their dipping into a phosphatizing solution which contains 80 g of sodium tetraborate, 4 g of sodium nitrite and 8 g of phosphoric acid (85%) in 1000 ml of distilled water. What kind of solution to choose? We hold the fact that many of the recommended solutions are

considerably aggressive. They can destroy the fine drawings on the block surface in relatively short time what results in its debasement. A practical test proved the blocks have not been damaged at all after the application of stated solutions and the original drawings have remained perfectly well-preserved. The proper surface treatment of zinc or copper blocks is realized by the following way:

The wet block fixed, best of all, on a sillon thread is dipped in the appropriate solution where it will remain submerged for five minutes at the laboratory temperature. Then the block will be raised from the solution, thoroughly washed by distilled water, perfectly dried, best of all, by dry preheated air and still warm should be used for the aftertreatment.

May be unnecessary to remind the inadmissibility of the direct contact of the blocks and hands.

#### 6. Conservation of blocks

Temperature of blocks is left to fall but a protective layer of hydrophobic silicone oil resp. of the silicone varnish dissolved, e.g. in xylene have to be applied still on the warm surface. The impregnation of block surface may be carried out either directly by silicone oil or by its solution, e.g. in petrol. During our experiments, a 5% solution of silicone oil (Lukooil MF or Lukooil 350) in medicinal petrol was proved to be the best. The supplier of silicone oils Lukooil MF and Lukooil 350 is Východočeské chemické závody, Synthesia, n.e., Kolín, Czechoslovakia. Using a brush, the silicone oil solution is put on the blocks suspended by a sillon thread or fixed by a proper holder. The blocks are deposited after the impregnation and evaporation of the solvent in the packing made of a polyethylene sheet.

#### R e f e r e n c e s

- Babčan, J., Ševc, J. (1973): Beitrag zur Frage über die Entstehung und die Stabilität von Kupfermineralen im System  $\text{Cu}^{2+}\text{-HCO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ . Geol.Zb. 24, 169-175.
- Bartoníček, R. et al. (1966): Korose a protikorosní ochrana kovů. 720 pp. Academia Praha.
- Caro, P., Lemaitre-Blaise, M. (1969): Hydroxycarbonates de terres rares. C.R.Acad.Sci.Paris 269, 687-690.



Čejka, J., Urbanec, Z. (1973): Chemie der Uranylcarbonate I. System Rutherfordin-Sharpit-Schoepit. Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 38, 2327-2346.

Čupr, V., Pelikán, J.B. (1963): Základy konzervace kovů v muzeích. Muzejní práce sv. 10. Kabinet muzejní a vlastivědné práce Praha, 180 pp.

Čupr, V., Pelikán, J.B. (1967): Chromátování jako konservační ochrana kovů. Sb. K otázkám konzervace muzejních sbírek, p. 1-12. Metodický list, Ústřední muzeologický kabinet, Národní muzeum Praha.

Garrels, R.M., Christ, C.L. (1965): Solutions, minerals and equilibria. 450 pp. Harper and Row, New York.

Kalish, M.K. (1971): Atmospheric patina and preservation of copper and copper alloys monuments. Soobsh. VTSNILKR No. 27, p. 225-235, Moscow.

Kalish, M.K. (1972): The main determinants of atmospheric patina growth rate and quality on the copper and copper alloys monuments. Soobsh. VTSNILKR No. 28, p. 274-319, Moscow.

Komárek, K. (1957): Měď v muzejních předmětech. Časopis Národního muzea v Praze, odd. přírodovědný, 126, 11-17.

Komárek, K. (1958): Výzkum korose a konzervace měděných muzejních předmětů. Časopis Národního muzea v Praze, odd. přírodovědný, 127, 13-19.

Komárek, K. (1960): Korose měděných mincí a jejich konzervace. Numismatický sborník 6, 345-373.

Konzervátorské praktikum (1972), Muzeologický kabinet Slovenského národního muzea, Bratislava, 410 pp.

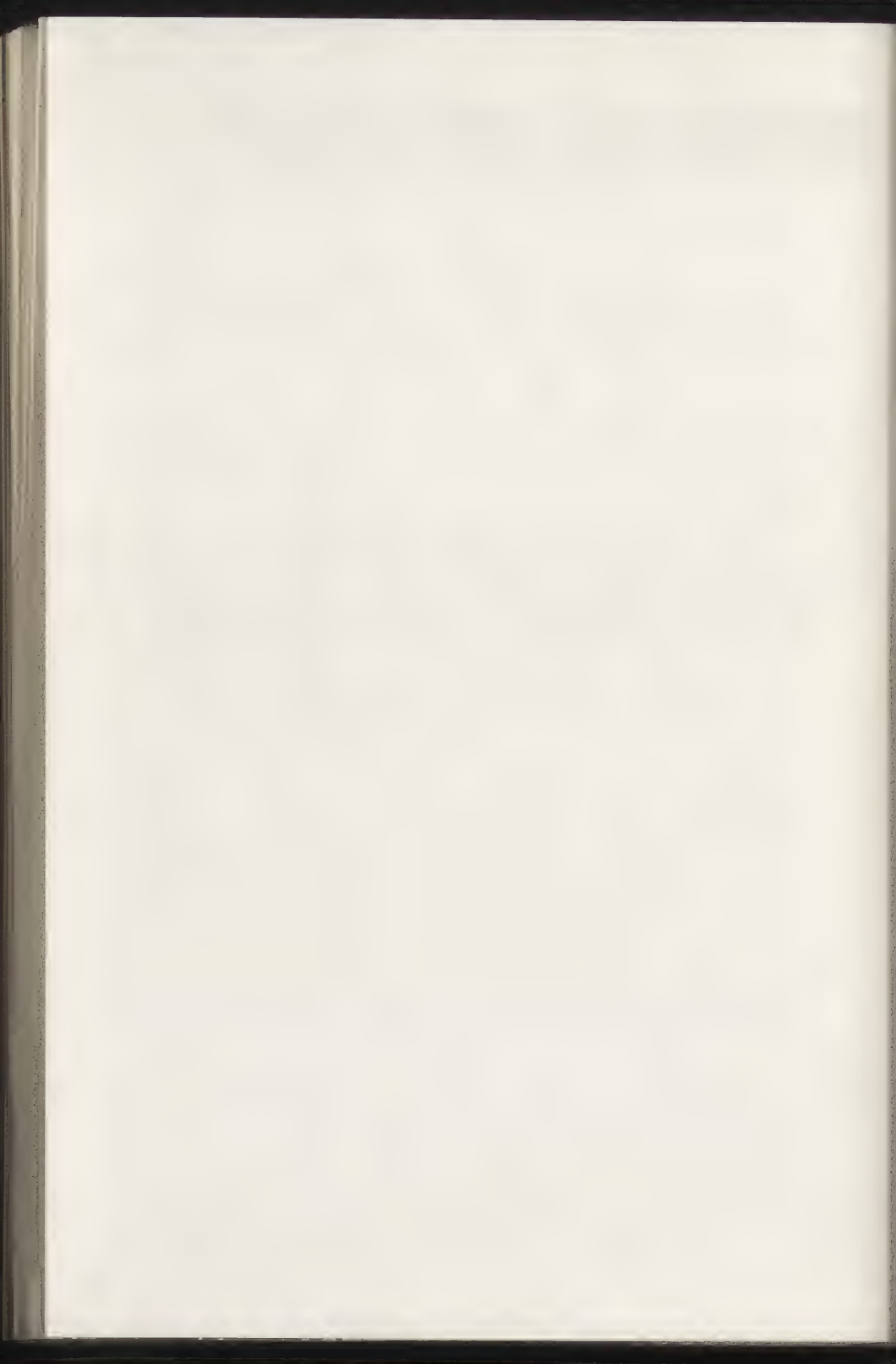
Losos, L. (1959): Nové metody konzervace muzejních sbírek. 170 pp. Muzejní práce sv. 6. Kabinet muzejní a vlastivědné práce Praha.

Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N., Khodakovskij, I.L. (1971): Spravochnik termodinamicheskikh velichin, 192 pp., Atomizdat Moscow.

Povarennykh, A.S. (1966): Kristallokhimicheskaya klassifikatsiya mineralnykh vidov. 548 pp., Naukova Dumka Kiev.



Tödt, F. et al. (1955) : Korrosion und Korrosionsschutz, 1102 pp., W.de Gruyter and Co. Berlin.



## METALLOGRAPHIC EXAMINATION OF TWO BRONZE FIGURES FROM KHMER

C.W. Brewer

Department of Mining and Metallurgical Engineering  
University of Queensland  
Brisbane, 4067  
Australia

### INTRODUCTION.

The Department of Mining and Metallurgical Engineering of the University of Queensland, is collaborating with Dr Noel Barnard, ( of the Department of Far Eastern History, Australian National University, Canberra, ) on the examination of ancient bronze figures from Asia, which are held in the Australian National Gallery, Canberra. For each bronze figure, chemical analyses and metallographic examination are carried out; Mr Brian Heffernan, Chief Analyst, Dept. of Mining and Metallurgical Engineering, being responsible for the chemical analyses. This short paper covers only the metallographic examination of two bronze figures from Khmer (Cambodia). A comprehensive joint paper (1) has been written covering all details of the examination, and is being published by the Australian National Gallery; Noel Barnard has described the bronzes as objets d'art. The object of this long-term project is to accumulate data regarding the chemical composition and metallurgical structure of the bronzes, and later to try to relate the compositions to the metallurgical ores found in the regions where the bronzes were made.

The Department of Mining and Metallurgical Engineering is also participating in the programme of comparative chemical analyses of archaeological materials, organized by the Working Group on Metals of the ICOM Committee for Conservation. As the Department was invited to participate in the programme one year after the programme had started, the analytical results were not available for inclusion in the Interim Report issued at the Madrid Conference of ICOM in 1972, (2). The analytical results, in a report by Heffernan, (3), were forwarded to ICOM in Washington, before a copy of the Madrid Report (2) was received. The results have been summarized and briefly compared with the results from other laboratories in a paper presented at Perth, Western Australia, in 1973, (4). The methods of chemical analysis of bronze have been discussed in detail by Heffernan (3).

## METALLOGRAPHIC EXAMINATION OF BRONZES FROM KHMER.

1. Statuette No. 1 : A Southeast Asian bronze, Khmer, circa 8th century date.  
Height : 29.9 cm

Barnard (1) considers that the figure is a representation of the Bodhisattva, Lokeshvara.

A small sample for metallographic examination was cut from the figure by Mr Wal Ambrose(1) of the Australian National University. The cavity from which the sample had come was reconstructed with epoxy casting resin, the same colour as the original, and it included an inert mineral filler.(1). The metallographic examination was carried out by Brewer at the University of Queensland.

The technique of metallographic examination has been described in a previous paper, (4). The information which the metallurgist can obtain by metallographic examination of metal artifacts, has been described previously by Cyril Stanley Smith, (5). Further information can be obtained from standard metallurgical texts, e.g. Kehl (6).

Knowing the chemical composition of an alloy, and also the phase diagram for the given alloy system, the metallurgist can predict what phases will be present in the microstructure. A simplified portion of the copper-tin phase diagram is shown in Fig. 1. A phase diagram is a kind of map, showing what phases or structural constituents will be present in the various compositions of the alloys system, after slow cooling. The temperature in degrees Centigrade is plotted against the composition of the alloy, usually as weight percent of the second metal. The diagram is divided by lines into a number of phase fields, and the phases present in a given phase field are labelled on the diagram. Chemical analysis of statuette No.1 showed that the material consists of a high-tin bronze, containing 19.3% tin, and 1% lead. In order to study the bronze of statuette No. 1, we draw a vertical dotted line on the diagram at 19.3% tin, as in Fig 1. Then the phases present at any temperature, up to the melting point, are as shown on the diagram.

When two metals have atoms of approximately the same size, and which crystallize in the same type of crystal lattice, a single solid solution may be formed over the entire composition range of the alloy system; e.g. copper-nickel. Sometimes, two metals may be soluble in the liquid state, but completely insoluble or only slightly soluble in the solid state, and a eutectic system is formed; e.g. silver-copper. In the copper-tin system (bronze), several different solid solutions,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  are formed, (with increasing tin contents), having different crystal lattices. On the microscope and on the phase diagram, these different solid solutions appear as different phases.



Other reactions also occur in the copper-tin system, which make the complete phase diagram, or equilibrium diagram rather complicated; see reference (7) or (8). The equilibrium diagram shows the phases which are present after extremely slow cooling. Because of an extremely slow phase change at  $350^{\circ}\text{C}$ , the room temperature phases shown on the equilibrium diagram are not the same as those found in bronze castings after normal rates of cooling, as shown in Fig. 1.

The small metallographic sample from statuette No. 1 was mounted in bakelite, polished, etched in acid ferric chloride solution to show up the grain boundaries, and then examined by reflected light on a metallographic microscope. The microstructure, which is shown in Fig. 2, consisted of dendritic crystals of primary alpha solid solution, and grains of the eutectoid constituent, which consists of a mechanical mixture of the alpha and delta phases. As lead is insoluble in copper in the solid state, some small globules of lead could be seen at higher magnification. This is the normal two-phase structure, which is found in high-tin bronze castings, after normal rates of cooling. As there was no appreciable coring within the alpha solid solution crystals, this indicates that the statuette was subjected to heat some time after casting, attaining a temperature sufficient to produce substantial homogenization of the composition by diffusion of the tin atoms.

2. Statuette No. 2 : A Southeast Asian bronze, Khmer; alleged 7th-12th century date.

Barnard (1) considers that the figure is a representation of a seated Bodhisattva, Srivijaya.

Chemical analysis showed that this bronze contains 4.1% tin and 1.3% lead. The phase diagram indicates that the microstructure should be all alpha phase; but in the as-cast alloy some beta phase is expected to form on freezing, transforming to ( $\alpha + \delta$ ) on cooling. The actual microstructure is shown in Fig. 3, and consists of mainly one phase, large dendrites of alpha solid solution, showing severe segregation or coring within the grains. There were some small regions of delta phase between the dendrites, and also some small globules of lead. The heavily cored alpha phase and the presence of undissolved delta phase indicate that the metal is in the as-cast condition, and has not been heated since casting.

#### CONCLUSION.

This short paper indicates the kind of information which a metallurgist can obtain by means of a metallographic examination of bronze castings.

# BIBLIOGRAPHY.

1. Noel Barnard, Brian Heffernan, Colin Brewer, Walter Hemmy, and Wal Ambrose, "Seven Bronzes from Southeast Asia and Indonesia - some applications of science in the study of objets d'art." Part 1 : Two Khmer Bronzes. Research Bulletin No. 1, National Gallery of Australia, Canberra, 1975.
2. Chase, W.T., "Comparative Analysis of Archaeological Materials - Bronzes." Interim Report No. 2, Madrid, ICOM, October 1972.
3. Heffernan, B. "Report on Analyses of Archaeological Bronzes." Report for ICOM, Dept. Mining and Metallurgical Engineering, University of Queensland, Aust.Sept.1972
4. Brewer,C.W., and Heffernan, B.J., "Metallographic Examination and Chemical Analysis of Bronzes." Paper presented at National Seminar on Conservation, held in Perth, Western Australia, August 1973.
5. Cyril Stanley Smith, "The Interpretation of Microstructures of Metallic Artifacts"; in the seminar, "Applications of Science in Examination of Works of Art." Museum of Fine Arts, Boston, September 1965.
6. Kehl, G.L., "The Principles of Metallographic Laboratory Practice." McGraw-Hill, New York, 1949.
7. American Society for Metals, "Metals Handbook; Volume 8, Metallography." A.S.M., Metals Park, Ohio, (1974).
8. Hansen, M. "Constitution of Binary Alloys." McGraw-Hill, (1958).

## ABSTRACT

The Department of Mining and Metallurgical Engineering of the University of Queensland is carrying out chemical analyses and metallographic examination of ancient bronze figures from Asia, which are held in the Australian National Gallery, Canberra. The object of this long-term project is to accumulate data regarding the chemical composition and metallurgical structure of the bronzes, and later to try to relate the compositions to the metallurgical ores found in the regions where the bronzes were made.

This short paper covers only the metallographic examination of two bronze figures from Khmer. A comprehensive joint paper with Noel Barnard et al has been written, covering all aspects of the examination, and is being published by the Australian National Gallery.

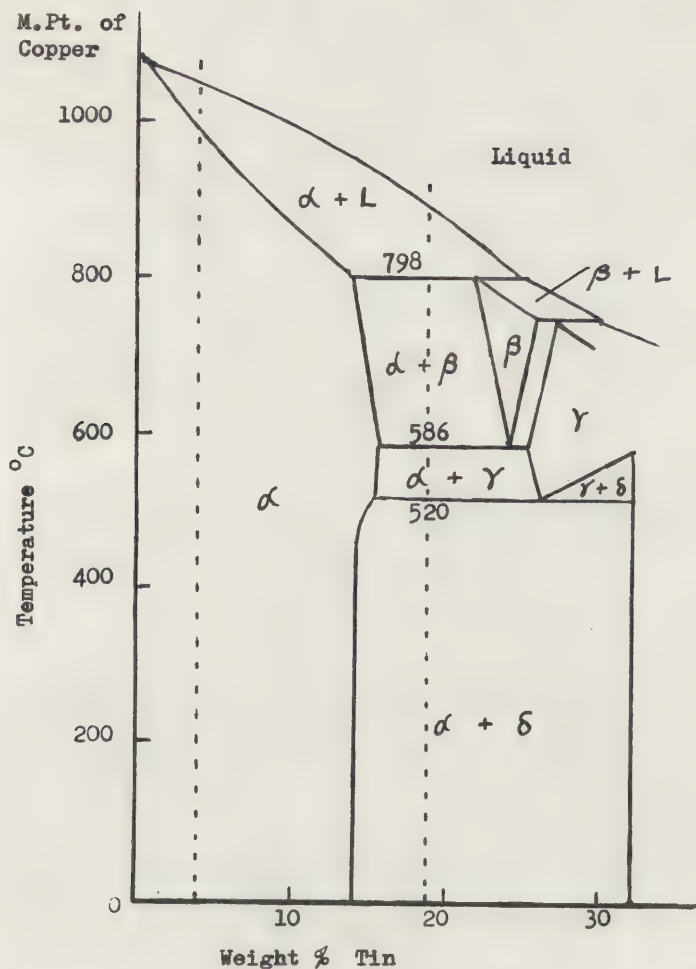


Fig. 1. Simplified portion of copper-tin phase diagram; showing phases present in bronze castings at room temperature, after normal rates of cooling.





Fig. 2. Microstructure of bronze from statuette No. 1, showing large crystals of alpha solid solution, (light areas), and the eutectoid structure of  $(\alpha + \delta)$  between the dendrites. Etched in acid ferric chlor solution. Magnification:  $\times 280$

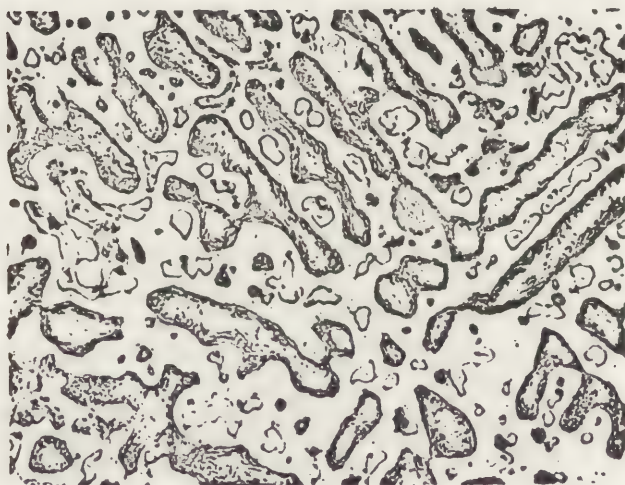


Fig. 3. Microstructure of bronze from statuette No. 2, showing dendrites of alpha solid solution, (dark areas), and small regions of delta phase between the dendrites. Etched in potassium-dichromate solution. Magnification:  $\times 140$



# ÉTUDE SCIENTIFIQUE ET DE CONSERVATION DU MATÉRIEL VENANT DE "LA JOYA"

Andrés Escalera

Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte  
Palacio de América  
Av. Reyes Católicos s/n  
Ciudad Universitaria  
Madrid 3, Espagne

**R E S U M E :** On étudie un ensemble de pièces en bronze venant de - l'excavation de "La Joya" Huelva, étudiant leur composition, leur technique de fabrication et mineurs constituants. On décrit les pro cedés suivis dans la restauration où l'on a préféré les méthodes me caniques, employant des systèmes différents selon l'état de conservation de la pièce. Parallèlement, une série d'analyses spectrographiques de bronzes venant de "La Ria" Huelva, ont été faites et elles sont comparées, déduction faite qu'étant proches géographiquement, - elles sont différentes dans leur élaboration technique.

Les objets en question ont ~~été~~ apportés à l'I.C.R. pour être étudiés. Ils sont ensuite passés dans les ateliers de l'I.C.R. pour subir un traitement de conservation et restauration. Un petit groupe d'entre eux n'a toutefois été apporté que dans le but de leur étude scientifique. A tous ces objets, le laboratoire a donné un numéro - d'entrée (LQ/...) par lequel nous désignerons les pièces dans les tableaux reproduisant les résultats des analyses. Parallèlement, il a été pris au Musée Archéologique National un lot d'échantillons de bronzes de La Ria de Huelva dont il a également été fait des analyses spectrographiques. Passons à la description et à l'étude du matériel en le groupant suivant l'ordre même des fouilles, à savoir, - par tombeau.

## TOMBEAU N° 5

LQ/1023 - Vase rituel en bronze. - Il est assez fort fragmenté. Le pied est une pièce coulée tandis que le corps du vase est forgé. — Pour l'analyse spectrographique, on a uniquement pris des échantillons du pied étant donné que le reste est fort minéralisé. Leur — composition est de 86,01% de Cu et de 11,5% de Sn; la teneur en Pb est faible: 0,55%. Il faut signaler la présence de Hg dans la proportion de 0,1%. Le reste des éléments analysés figure dans le tableau n°1.

## TOMBEAU N° 11

Plaque de ceinture. - Elle est très fragmentée et sa minéralisation est complète. C'est une pièce forgée dont on voit la structure laminaire. On n'a pas cru utile d'en prélever des échantillons pour les analyser, car vu la minéralisation, on aurait obtenu des résultats

sans comparaison possible.

#### TOMBEAU N° 12

LQ/1074 - Attache de ceinture. (Inv.16).- Elle se compose de deux pièces entièrement minéralisées et déformées. La déformation semble produit par le feu. Malgré son état, on observe une construction - identique à celle de l'attache de ceinture du tombeau n°19. Il s'agit d'une plaque de bronze minéralisée, recouverte d'une lame d'argent qui s'est transformé en chlorure d'argent,  $\text{ClAg}$ , d'une couleur grisâtre. Elle a également des parties vert bleuté dues aux produits de corrosion du cuivre qui sont passés dans la lame d'argent ou — dues au cuivre qu'elle contenait comme impureté. Vue l'état général de minéralisation, il n'a pas été prélevé d'échantillons pour l'analyse spectrographique.

#### TOMBEAU N° 14

LQ/1038 - Pot.(Inv.1).- Ce pot a un diamètre de 25,5cm. et une hauteur de 7 cm. avec une lame de bronze de moins de 1mm. d'épaisseur. Il lui manque un morceau du fond et le métal est transformé en produits de sa corrosion. On l'a soumis à une analyse métallographique qui démontre que la pièce a été forgée.

#### TOMBEAU N° 15

LQ/1009 - Fibule (Inv.1).- Cette pièce se trouve en parfait état de conservation et il en a été prélevé un échantillon pour l'analyse - spectrographique. Elle est en bronze avec 87,5% de Cu et 11,6% de - Sn; il y a peu de Pb: 0,41%.

#### TOMBEAU N° 16

Patère.(inv.7).- Elle est très minéralisée. Par conséquent, il n'a pas été prélevé d'échantillon. L'analyse métallographique donne une structure laminaire de forgeage.

LQ/1018 - Pointe de lance - Elle est un fer, mais elle n'a pas de - noyau métallique. Elle est forgée.

#### TOMBEAU N° 17

LQ/1010 a 1013 - Quatre passe-rênes.(Inv.1,1,24et25).- Il s'agit de quatre pièces pareilles; leurs mesures sont identiques, hormis la - longueur de la tige qui diffère de quelques millimètres. Les poids sont aussi très voisins: 226,13gr. 223,38gr. 221,14gr. et 209,40gr. Ce dernier passe-rêne est beaucoup plus usé que les autres, d'où la différence de poids. On a prélevé des échantillons pour l'analyse - des composants et pour la métallographie. Ils présentent tous une structure dendritique de coulée. L'analyse spectrographique nous — donne un bronze se composant d'environ 94% de Cu et d'environ 3% — Sn. Ils contiennent du Pb dans une proportion de 0,5%. C'est le bronze le plus pauvre en étain de toutes les pièces analysées. Les compositions sont presque identiques. On en conclut qu'ils ont été fabriqués lors d'une même coulée et coulés dans le même moule.

LQ/1031 - "Tymateria".- C'est une pièce très élaborée et dont l'assemblage est parfaitement étudié. Le pied est une pièce fondue tandis que le reste est forgé. Son état de conservation est très délicat et elle présente une minéralisation très poussée qui a rendu difficiles l'étude métallographique et l'analyse chimique

LQ/1022 - Brasero à une anse.- Il a été prélevé des échantillons de la anse et du renfort qui l'attache au plateau. L'état de conservation de ces deux parties est bon. En revanche, le plateau est minéralisé. La anse a une composition de 88% de Cu, 11,4% de Sn et 0,16 de Pb. Le renfort est un peu plus riche: 90% de Cu; il contient en outre 8,8% de Sn et 0,18% de Pb. Le plateau est forgé tandis que — les autres pièces sont coulées.

LQ/1083 - Vase rituel en bronze.- C'est une belle pièce a patine déformante d'une couleur verdâtre. En général, l'état de conservation est bon. Le vase est forgé en deux pièces réunies au moyen d'un rebord. Le col est décoré de feuilles de lotus. La radiographie montre le raccord à rebord et les feuilles de lotus superposées à la base de l'ouverture. La poignée, massive, est formée de deux baguettes — rondes en bronze, qui se séparent en arrivant à l'ouverture et se — terminent par deux petites têtes de serpent. L'analyse spectrogra— phique donne des compositions différentes pour la anse et le corps du vase. Celui-ci contient 85,4% de Cu, 11,2% de Sn et 2,8% de Pb; la anse, 81,6% de Cu, 11,8% de Sn et 5,6% de Pb. (Figs. 1-2)

LQ/1014 et 1015 - Deux supprts.- Ce sont deux pièces en bronze aux dimensions identiques qui sont assez bien abîmées, mais qui conser— vent encore un noyau métallique. Elles présentent des différences — dans la composition de l'alliage du bronze (voir résultats dans le tableau 1, LQ/1014/4 et LQ/1015/1). L'analyse métallographique du — bord en démontre la structure dendritique de coulée et l'état avan— cé de minéralisation avec une profonde corrosion intercrystalline.

LQ/1037 - Miroir.- Il est formé d'un disque en bronze de 18,5cm de diamètre et de 2 à 3mm d'épaisseur. Il est très corrodé, mais il — reste quelque chose du noyau métallique. Ce disque est relié à une poignée très fragmentée avec des morceaux de fer minéralisé, qui n' ont pas été analysés. Il y a également des morceaux d'ivoire très — abîmés. La composition du disque est de 88,7% de Cu et de 8% de Sn, outre les impuretés. On pouvait s'attendre à un pourcentage plus — élevé d'étain, comme c'est le cas dans la composition des bronzes — de miroirs. Il est donc possible qu'il ait existé une autre lame su perposée contenant plus d'étain et qu'elle ait été emportée par la corrosion.

LQ/1044 et 1075 - Deux mors de cheval.- Les deux pièces sont pareil les. L'une d'elles, plus abîmée, n'a plus de jeu et ses éléments — sont soudés. Elles ont toutes deux un noyau métallique et il en a — été prélevé des écahtillons pour les analyses spectrographiques. — Leur composition et leur grandeur sont identiques; les plaques per— cées de trous auxquelles était fixé la bride en cuir contiennent du zinc. Il est évident que celui-ci a été ajouté intentionnellement à l'alliage, peut-être pour des raisons d'ordre esthétique afin d'ob— tenir un ton plus doré a cet endroit qui es le plus visible du mors.

LQ/1050 - Deux têtes de félin (Inv.33).- Ce sont des objets d'une — grande qualité et d'une grande perfection métallurgique. Chaque tête se compose d'un cercle en bronze de 15cm de diamètre auquel est soudée une tête de félin; près du cercle, le cou de l'animal pré— sente une cavité dans laquelle s'insère une goupille; pour l'une de celles-ci, le processus de corrosion est si avancé qu'il empêche — tout mouvement. Il a été prélevé des échantillons du cercle, de la



tête et de la goupille pour les analyser par spectrographie. La fabrication est due à des artisans très habiles car le métal coulé ne présente pas de pores et est très homogène, ce qui sont les caractéristiques d'un coulage bien fait. Les goupilles ont été forgées de manière à s'adapter à la cavité par laquelle elles devaient passer. Quant à la goupille la plus corrodée, on en voit la structure laminaire qui s'est exfoliée. Les analyses spectrographiques donnent un bronze d'une composition d'environ 85% de Cu et de 12% de Sn, avec un peu de Pb (2%) qui aura facilité le coulage. Dans les goupilles, la teneur en Pb (0,8%) diminue, ce qui est vraisemblablement la conséquence du forgeage au cours duquel l'alliage Cu-Sn tend à rejeter les globules de Pb insérés dans les cristaux métalliques.

LQ/1051 et 1084 - Deux paires de goupilles. (Inv.33). - Ce sont deux pièces en bronze appartenant aux éléments d'un char. Il est rendu compte des analyses spectrographiques dans le tableau n°1.

LQ/1085 - Baguette en bronze. (Inv.33). - C'est un autre élément du char. L'analyse de l'échantillon prélevé est présentée dans le tableau n°1. Restes de matière organique appartenant à une pièce du char. On a pu prélever un échantillon difficile à manipuler en raison de son état; on l'a mis dans du plastique et on a préparé ainsi des échantillons à étudier au microscope; il s'agit de bois, sans doute du noyer.

Charnière en argent d'un coffret. - C'est une pièce qui appartient à l'ensemble d'un coffret en ivoire. Il a été prélevé un échantillon qui a donné un titre de 958,5 m/mm. On a réalisé un polissage métallographique qui a mis en évidence une structure microcristalline dendritique de coulée. On voit la déformation des microcristaux métalliques sur les bords, conséquence du rabotage de la pièce après sa sortie du moule (fig.3).

#### TOMBEAU N° 18

LQ/1086 - Brasero à deux anses avec finitions en forme de têtes (fig. 4). L'état de conservation est très inégal. Alors que le plateau est entièrement minéralisé, les anses et les renforts sont bien conservés. En ce qui concerne le plateau, il a seulement été fait une métallographie qui permet de voir la structure stratigraphique des produits de la corrosion du métal et qui prouve son forgeage. En ce qui concerne les anses, il a été prélevé des échantillons du renfort et des anses proprement dites. Il s'agit de bronze se composant de 85% de Cu environ et de 13% de Sn. La proportion de Pb est moindre dans l'anse (0,9%) que dans le renfort (2,6%). Il a également été fait des radiographies des petites têtes, qui en révèlent le système de fabrication (fig.5): à la barre de bronze qui constitue l'anse, on a joint à chaque pointe une plaque ciselée en forme de demi-tête; la partie arrière est fermée par une petite plaque unie. C'est là qu'on a prélevé les échantillons de l'anse. La différence de teneur en Pb par rapport au renfort s'explique par la séparation du Pb lors du forgeage de la petite plaque. La petite tête ainsi que la plaque de derrière ont été reliées à la tige au moyen d'une vis passante. On -



voit très bien celle-ci sur la macrophotographie d'une des têtes.- (fig.6). Il faut souligner la présence de vis dans la fabrication de cette pièce; dans le reste des oeuvres étudiées, il a été utilisé des rivures ou des soudures (exemple: le brasero de la tombe n°5). La macrophotographie montre une des vis qui unit le renfort au brasero. On voit parfaitement la forme, conservée grâce à la méticulosité et au soin du restaurateur lors du travail de nettoyage. (fig.7).

LQ/1043 - Vase rituel (fig.8) .- C'est un objet d'une grande beauté, aboutissement d'une technique métallurgique très pure. Il est bien conservé. Il a été prélevé des échantillons de différentes parties et tous ont donné la même composition, à l'exception d'une petite pièce de 7 mm x 5 mm qui se trouve dans la mâchoire supérieure de l'animal formant l'ouverture du vase; elle a sûrement été mise là pour corriger un défaut de coulage. Il s'agit de bronze — contenant beaucoup de plomb, celui-ci étant vraisemblablement utilisé pour abaisser le point de fusion. La radiographie de la pièce met en évidence suffisamment de données pour en déduire le procédé de fabrication. Le corps du vase a été forgé en deux parties raccordées entre elles au moyen d'un système de rebord; la poignée est — massive et coulée, de même que la tête de cervidé; on voit parfaitement le raccord dans la partie qui correspond au col; un peu plus bas, dans la zone de la poignée, on remarque une autre pièce de correction à la forme irrégulière, que seule la radiographie fait ressortir. (fig.9)

#### TOMBEAU N° 19

LQ/1016 - Attache de ceinture (fig.10).- La photographie montre — cette attache de ceinture qui est une belle pièce bien conservée. Il a été prélevé des échantillons du bronze dont elle est faite; — c'est un alliage de 90% de Cu et 8,9% de Sn; les autres éléments analysés relèvent des impuretés et des traces. Le système d'agencement utilisé est très simple. On a fabriqué l'attache à partir — d'une plaque de bronze forgée à laquelle ont été soudés les crochets et qui a été percée de trous. A ces plaques, il en a été superposé d'autres en argent très minces ayant des dimensions légèrement supérieures (un demi-centimètre approximativement de chaque côté); préalablement, elles avaient été ciselées en vue de la décoration et des cavités où se trouvent les crochets et qui forment des nervures. Ces petites lames ont ensuite été pliées aux extrémités, — formant ainsi un rebord et bloquant la plaque de bronze. A l'envers de l'attache, on voit le bronze et le rebord en argent (fig.11).

LQ/1019, 1020 et 1021 - Fragments de plusieurs couteaux .- Il s'agit des fragments de quatre couteaux, tous en fer, dont deux à lame recoubée. Ils sont entièrement minéralisés et on n'observe aucun noyau métallique. Dans ces conditions, les analyses visant à en — établir la composition, donneraient uniquement celle des produits de la dégradation. Or de pareils résultats sont d'une utilité réduite puisqu'ils ne permettent pas la comparaison. Par conséquent, il n'a pas été prélevé d'échantillons .

Parallèlement aux études réalisées sur les bronzes de "La-Joya", on a examiné un ensemble d'échantillons prélevés dans un lot de bronzes provenant de la Ría de Huelva et appartenent aux fonds du Musée Archéologique National.

Les échantillons, ont été prélevé dans le matériel énuméré ci-après avec, pour chaque pièce, le numéro du registro du musée: Epée courte-Reg. MAN 32, 31118-245/32631-363/27.- Pointe de lance - Reg. MAN 91-77.-Bouterolle-Reg. MAN 151-158.- Bouterolle-Reg. MAN-334 76-32476-163.- Pointe de flèche-Reg. MAN 32592-188.-Fibule-Reg. MAN 32 555-266.-Fibule-Reg. MAN 262.-Bouton-Reg. MAN 32576-216.

Tous ces objets ont subi les mêmes analyses que ceux de "La Joya" et il a été réalisé des études statistiques identiques - afin de les comparer avec les bronzes dont l'étude nous occupe (tableaux 2,3 et 4).

#### Analyses spectrographiques.-

Matériel: On a employé un "SPECTROGRAPHIC ANALYZER" à grille, fabriqué par Applied Research Laboratories, Inc. Californie, E.-U.

Il s'agit d'un appareil d'un faible encombrement avec montage "Wadsworth" modifié, avec une distance focale de 0,855 mètre et avec une grille de 960 lignes par mm. La dispersion réciproque est de 6,08 Å/mm dans le second secteur et de 12,16 Å/mm dans le premier secteur. La largeur de la fente primaire est fixée à 20 microns. On a travaillé dans le second secteur entre 2250 et 4650 angstroms.

Les spectres sont recueillis sur une pellicule photographique "Spectrum Analysis No.1" de la firme Kodak de 36 mm.

La lecture se fait au moyen d'un comparateur avec un dispositif pour comparer le problème avec une pellicule modèle.

Echantillonnage: Ce chapitre a constitué une question différente suivant les pièces. En règle générale, le prélèvement de l'échantillon a été compliqué parce que celui-ci devait être représentatif et qu'en même temps, la prise ne devait pas affecter l'intégrité de la pièce. Les pièces ne présentant que les produits de la corrosion ont été écartées. On a toujours essayé de prélever du métal propre. Dans ce but, il a été utilisé un foret de 1 mm. de diamètre pour prendre - approximativement un peu plus de 10 milligrammes d'échantillon sous forme de copeaux. Sur quelques pièces, il a été prélevé plusieurs échantillons, soit parce qu'il était supposé que leur composition allait être différente, soit parce que l'objet le permettait afin de faire plusieurs analyses et de prendre la moyenne arithmétique.

Préparation des échantillons: Les échantillons ont été pesés sur - une balance analytique en prenant 10 mg. avec une tolérance de 0,1mg et en faisant ensuite un mélange avec 10 mg. de graphite S.P.n°2 - ("special purity grade"-99,9999% de graphite). Le mélange était alors

placé sur une électrode creusée en graphite très pur. Chaque électrode avec son échantillon est fixée dans la chambre d'excitation du spectrographe et on la fait brûler devant une autre électrode en graphite effilé. Le temps d'ignition varie entre une minute et demie et deux minutes avec un courant à arc de 10 ampères.

On utilise un filtre à 25% de transmission et un secteur logarithmique rotatoire. Les spectres sont recueillis sur la pellicule mentionnée ci-dessus et le développement dure 3 minutes avec le - révélateur D-19

Préparation des étalons: Avant de commencer les analyses des échantillons, on a pris les étalons du "National Bureau of Standards" à base de cuivre et on a calibré la sensibilité des lignes de chaque élément qui allaient être utilisées pour les analyses.

#### Discussion des données analytiques

Grands constituants: Tous les alliages de cuivre analysés sont des bronzes (alliage de cuivre et d'étain) avec des quantités variables de plomb.

Dans les bronzes de "La Joya", le pourcentage de cuivre varie entre 76 et 97%, mais la fréquence la plus grande se situe dans l'intervalle 85-90% (tableau 4). Parallèlement, dans les bronzes de "La Ria", sa fréquence maximum se situe entre 80 et 90,3%, écart un peu plus grand que pour "La Joya", mais ces bronzes ne donnent de résultats ni plus faibles ni plus élevés. En effet, toutes les valeurs se concentrent dans un intervalle plus petit, à la différence des bronzes de "La Joya" qui forment, quant à la distribution des fréquences, une véritable courbe de Gaus, avec le maximum entre 85 et 90%.

L'étain des bronzes de "La Joya" varie entre 3 et 14%, la fréquence maximum se situant entre 10 et 12%. Dans les bronzes de "La Ria", l'intervalle de fréquence est plus étroit, comme pour le cuivre. Le pourcentage varie entre 10 et 16% et la fréquence maximum va de 12 à 14% (tableau 4)

Le troisième élément qu'on trouve dans certains bronzes à titre de macroconstituant est le plomb. Le tableau 4 montre le diagramme de distribution des fréquences de cet élément dans les bronzes de "La Joya" et dans ceux de "La Ria". Dans les premiers, la répartition se fait de l'ordre des traces (moins de 1%) jusqu'à 3%. Il y a également un petit groupe de bronzes dans lequel la teneur en plomb est de 5 à 9%. Les échantillons intéressés sont ceux des mors de cheval LQ/1044 et LQ/1075, des vases rituels LQ/1043 et LQ/1083 et d'une goupille LQ/1051.

Le plomb des bronzes de "La Ria" présente une distribution très semblable à celui des bronzes de "La Joya", mais sans qu'on trouve des bronzes avec plus de 4% de Pb. La fréquence la plus grande est de l'ordre des dixièmes pour cent (tableau 4).

Le plomb d'un bronze, qui en contient moins de 4%, est dissous dans l'alliage (1). Au-delà de cette quantité, il se distribue en petites gouttelettes semblables aux gouttes d'huile d'une émulsion.



sion huile-eau (2). Ces gouttelettes sont attrapées dans le bronze, de façon plus ou moins homogène, quand on le refroidit avec une certaine rapidité. Au-delà de ces quantités, la teneur en plomb diminue la température de fusion de l'alliage et augmente la fluidité (3).

### Mineurs constituants et traces

Il est rendu compte de la distribution des petits constituants et des traces des bronzes de "La Joya" et de ceux de la Ria dans les tableaux 1, 2 et 3.

Fer: C'est l'élément le plus abondant dans les bronzes de "La Joya" dans le domaine des impuretés. Cette abondance est partagée avec le silicium. Par contre, dans les bronzes de la Ria, on trouve le fer dans une proportion cent fois moindre (tableaux 3). Le fer peut provenir de plusieurs sources: du cuivre d'origine, du plomb, — de l'étain ou de leurs minerais, des agents fondants ou des creusets utilisés pour les fusions.

Argent et or: La proportion d'argent aussi bien que d'or est faible. Dans les bronzes de La Ria, l'or est absent dans 92% des cas. En revanche, pour "La Joya", la proportion des bronzes dans lesquels il n'apparaît pas est nettement inférieure: 43%. Dans les résultats concernant l'argent, on constate une anomalie dans le tableau de distribution (tableau 3), à savoir que toutes les valeurs sont comprises dans un intervalle très étroit. Cela fait penser à une erreur analytique due au manque de lignes suffisamment sensibles dans le spectre d'émission de l'argent, étant donné que l'intervalle du spectre étudié est très pauvre en lignes de cet élément. Il faut par conséquent éliminer les résultats relatifs à l'argent et ne pas en tenir compte dans les conclusions qu'on pourrait tirer des analyses.

Cobalt et nickel: Ces éléments sont fonction des impuretés des minerais du cuivre (4). Aussi bien le nickel que le cobalt se trouvent en moindre proportion dans les bronzes de la Ria que dans ceux de "la Joya". Ce fait laisse supposer d'autres sources pour les minerais de cuivre.

Zinc: C'est un élément qui apparaît très rarement dans les analyses réalisées. Il est absent des bronzes de la Ria. Dans ceux de "La Joya", on le trouve dans les plaques percées de trous des deux mors de cheval LQ/1044 et LQ/1075 et dans une paire de goupilles LQ/1051 et LQ/1051/2. Dans tous ces objets, la proportion est semblable; les 4 pièces groupées par paires appartiennent au harnais du char du Tombeau 17. Cette coïncidence fait supposer que l'élément en question entre intentionnellement dans la composition des alliages, et comme il a déjà été dit, peut-être pour des raisons d'esthétique, afin d'obtenir un ton plus doré lors du polissage du métal. D'un autre côté, le zinc comme métal n'était pas connu des métallurgistes de l'Antiquité (5), mais ils savaient que la fusion du minerai de cuivre et de la calamine (minerai de zinc) donnait un alliage ressemblant au bronze, qui fut très utilisé dans les monnaies romaines (6).

Antimoine et arsenic: Ces deux éléments sont relativement abondants



dans la nature, mais dans aucun des échantillons analysés, ils ne dépassent 1%, comme cela ~~aureit~~ été le cas si on avait utilisé des minerais arsenicaux de cuivre. Dans les bronzes de la Ria, la proportion aussi bien d'arsenic que d'antimoine est moindre que dans ceux de "la Joya". Alors que dans ces derniers, il existe un grand parallélisme entre les teneurs en As en Sb, dans les bronzes de la Ria, la proportion d'antimoine est supérieure à celle d'arsenic.

Bismuth et silicium: Le premier de ces éléments n'apparaît presque pas dans les bronzes analysés. Seuls 12% des bronzes de "La Joya" en contiennent et 8% de ceux de la Ria. Par contre, le silicium est un élément assez abondant dans les deux lots de bronzes. Dans ceux de la Ria, la proportion la plus grande est celle d'impureté. Pareille abondance dans les deux groupes est due au fait qu'il s'agit de l'élément le plus abondant du monde inorganique - (?), et que sa proportion est grande dans les minerais de cuivre et d'étain, dans les fondants et même dans les creusets utilisés pour la fusion de ces métaux.

Bore et aluminium: Il y a, dans la nature, un grand parallélisme entre l'aluminium et le silicium, quand à leur abondance relative. L'aluminium est également un constituant important des minerais, des fondants et des creusets. Il est dès lors logique qu'on le trouve dans ces bronzes. A "La Joya", sa proportion est plus grande que dans la Ria, ce qui laisse supposer des minerais différents ou des procédés de fusion différents. Cette déduction est confirmée par le bore, élément qu'on trouve à profusion parmi les produits utilisés comme fondants dans l'Antiquité (8) et qui, dans les bronzes de la Ria, atteint une proportion presque 100 fois supérieure à celle atteinte dans ceux de "La Joya".

Autres éléments: Le tableau 3, présente le graphique des fréquences des lots de bronzes étudiés; on y compare les pourcentages des traces et des éléments de moindre importance de "La Joya" et de la Ria. Malheureusement, le phosphore n'est pas présent dans cette liste parce que la ligne forte qui servirait à le mesurer interfère avec une ligne du spectre du fer ( $P=2535,65 \text{ \AA}$  et  $Fe=2535,60 \text{ \AA}$ ). Les autres lignes du phosphore ( $2553,28 - 2554,93$  et  $25,34,01 \text{ \AA}$ ).., sont trop faibles pour apparaître sur le spectrogramme vu les quantités minimes de phosphore qui pourraient être présentes. Le phosphore est un élément employé par les métallurgistes de l'Antiquité et provenant de la calcination d'ossements; les cendres, ayant une teneur élevée en plomb, étaient ajoutées dans les fusions (9). Le phosphore agit comme désoxydant et augmente la fluidité dans la fusion.

**CONCLUSIONS**: Si l'on résume les données fournies par les études techniques, on constate un niveau élevé de connaissance des métaux chez les constructeurs des pièces étudiées. Les procédés métallurgiques sont d'une grande perfection technique. Les fabricants connaissent le changement des propriétés des alliages quand on en augmente ou diminue les petits constituants et ils savent appliquer ces connaissances avec beaucoup d'habileté. Ils font des soudures de qualité. La description des pièces donne une idée de la manière dont elles sont réalisées. En ce qui concerne les analyses

comparatives avec les bronzes de la Ria, il est observé une nette divergence. Si l'on considère dans l'ensemble le tableau 3, on voit que la proportion des éléments "Impuretés et traces" est plus grande dans les bronzes de "la Joya". Cela indique que les sources d'obtention des minerais ont été différentes ou que les procédés d'affinage de ces minerais n'ont pas été les mêmes, ce qui est moins probable en raison du grand parallélisme des techniques utilisées dans l'Antiquité.

Une autre hypothèse serait que les bronzes de "La Joya" proviennent du réemploi d'autres pièces refondues. En effet, dans la ferraille, il y a toujours davantage d'impuretés que dans les minerais extraits de la mine. Mais il est difficile de soutenir cette position vu les données recueillies, d'autant plus qu'on a trouvé du zinc uniquement dans deux paires de pièces où on observe une intention manifeste.

### Traitement de Conservation et de Restauration

Avec les foilles de "La Joya", peut-être sommes-nous devant un cas où la diversité du matériel trouvé et ses différents degrés de corrosion et de dégradation rendent très difficile l'établissement de méthodes générales de traitement. Chaque pièce constitue un exemple de type différent et il est par conséquent malaisé de l'inscrire dans une normalisation des procédés de conservation.

Les foilles de "La Joya" prouvent combien il peut y avoir de cas différents de corrosion d'objets qui remontent à une même époque dans une zone relativement petite et homogène. Il faut dès lors penser à l'écosystème de chaque objet et aux relations qu'il a pu avoir avec les éléments qui étaient en contact étroit avec lui.

Il a été adopté des méthodes différentes pour des pièces qui étaient, elles aussi, différentes. A chaque pièce correspond un traitement distinct.

Parmi toutes les méthodes qui s'offraient, il a été préféré en premier lieu le traitement mécanique, appliqué par zone. Bien que ce soit le procédé le plus lent et le plus cher, c'est celui qui offre le plus de garanties puis qu'il permet de traiter chacune des parties d'une même pièce en fonction de son état.

L'emploi de solvants ou de réducteurs chimiques a fait l'objet d'un contrôle des plus rigoureux et les traitements localisés ont toujours été préférés aux traitements généraux.

Des efforts ont été faits pour conserver les patines. Là où il y avait patine corrosive, on a essayé de stabiliser la corrosion au moyen de réductions électro-chimiques.

Parmi le matériel traité, il y avait des objets entièrement minéralisés et dans un tel état de dégradation que la seule méthode à appliquer pour leur conservation était de leur faire un nettoyage mécanique très léger et de les enfermer à l'intérieur d'un bloc de résine synthétique, en suivant les indications de R. M. Organ (10). Heureusement, ce cas ne s'est présenté que pour une pièce. Des proc

dés de consolidation et de conservation plus simples ont suffi pour les autres objets. Dans d'autres cas, comme celui du vase rituel à tête de cervidé, LQ/1043, vu le bon état de conservation, le traitement réalisé a uniquement consisté en un simple nettoyage à la brosse et en une application de cire pour la protection générale.

Le traitement final qu'ont subi toutes les pièces, de façon générale, a été la dessiccation par étuvage, suivi d'une impregnation à la cire d'abeilles, qui forme une barrière assez efficace contre l'humidité, étant entendu qu'il est en même temps recommandé de conserver les pièces dans un milieu à H. R. inférieure à 55%. De notre point de vue, il s'agit de la méthode la plus efficace et la plus prudente tant que la science et les connaissances en matière de conservation et de restauration ne nous ouvrent pas des nouveaux horizons.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CITEES DANS LE TEXTE.

- 1.- Jimeno, E y Morral, F.F.  
Metalurgia. pags. 1003-1038. Madrid, 1935
- 2.- Hyman, H. "The function of lead in brass and bronze"  
"The metal industry" 1923. Vol. 22 n° 23. pag.581-582
- 3.- Gettens, R.J.  
"The Freer Chinese Bronzes" Vol. 2 pag.42 Wahington 1969
- 4.- U.S. Geological Survey Circular. n° 285 - pag. 4-5
- 5.- Escalera, A y Nieto, G. "Estudio y Tratamiento de una falcata de Almedinilla". Informes y Trabajos del I.C.C.R. n° 10, pag. 20 Madrid, 1970.
- 6.- Cushing, D. "Principles of Corrosion Applicable to Ancient Metals and Methods of Identifying Corrosion Products, an Application of Science in Examination of Works of Art. pag. 53-65
- 7.- Babor, J.M. y Ibarz, J. "Química Moderna" pag. 670-676. Barcelona.
- 8.- Forbes, R.J. "Metallurgy in Antiquity, a notebook for Archeologists and technologists. - Leiden, 1950.
- 9.- Smith, Cyril S. "Materials and the Developement of Civilitation and Science. Science 1965. vol. 148, pag. 917, note 10.
- 10.- R.M. Organ. "The Consolidation of Fragile Metallic Objects in — Recent Advances in Conservation" Edité par Thomson, London, 1963.



75/25/3-12

TABLA Nº 1

Análisis espectrográfico de los broncees de "La Joya".

Q <sub>1</sub>	Sn	Pb	Ag	Au	Fe	Co	Mn	Ni	As	Sb	Zn	Si	Mg	Ti	S	Al	Ca	Mo	Ba	Hg	Pt
LQ/1010/1 92'17	3'4	0'45	0'0015	0'0009	0'28	nd	nd	0'001	0'25	0'20	nd	0'31	0'0014	nd	0'0017	0'34	0'024	nd	nd	nd	nd
LQ/1011/1 93'48	3'2	0'80	0'0016	0'0009	0'28	nd	0'012	0'028	0'25	0'17	nd	0'36	0'0014	0'009	0'0049	0'66	0'566	nd	nd	nd	nd
LQ/1012/1 94'76	2'8	0'46	0'0017	0'0009	0'28	nd	nd	0'028	0'25	0'17	nd	0'36	0'0014	0'008	0'0066	0'70	0'190	nd	nd	nd	nd
LQ/1013/1 90'64	3'04	0'78	0'0017	0'0009	0'28	nd	0'023	0'035	0'16	0'17	nd	0'34	0'0016	0'027	0'0049	4'28	0'420	0'001	nd	nd	nd
LQ/1014/4 87'51	11'5	0'28	0'0017	nd	0'17	0'0006	0'0008	0'038	0'015	0'048	nd	0'30	0'0012	0'015	0'0030	0'10	0'120	0'001	0'20	nd	nd
LQ/1015/1 89'30	9'8	0'104	0'0016	nd	0'20	nd	0'0042	0'031	nd	0'022	nd	0'32	0'0012	0'0015	0'0037	0'09	0'030	nd	nd	0'10	nd
LQ/1023/1 86'01	11'5	0'55	0'0019	0'0013	0'19	0'059	0'014	0'045	0'10	0'011	nd	0'35	0'0013	0'084	0'0057	0'68	0'037	nd	nd	nd	nd
LQ/1023/6 87'0	11'4	0'16	0'0016	nd	0'15	nd	nd	0'042	nd	0'020	nd	0'34	0'0014	nd	0'0008	0'05	0'015	nd	nd	nd	nd
LQ/1022/3 90'04	8'8	0'19	0'0015	nd	0'2	0'0012	0'080	0'045	nd	0'015	nd	0'36	0'0014	nd	0'0022	0'16	0'016	nd	nd	nd	nd
LQ/1023/6 55'34	4'2	0'035	0'0012	nd	0'16	nd	nd	0'024	nd	0'017	nd	0'32	0'0013	nd	0'0017	0'02	0'021	nd	nd	nd	nd
LQ/1031/2 97'5	2'6	0'007	0'001	nd	0'13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0'20	0'0010	0'003	0'0008	0'004	nd	nd	nd	nd	nd
LQ/1016/1 90'34	9'8	0'17	0'0012	nd	0'12	nd	0'0016	0'032	0'04	0'005	nd	0'36	0'0013	0'003	0'0020	0'20	0'180	nd	nd	nd	nd
LQ/1037/2 88'72	9'3	0'34	0'0014	nd	0'15	nd	nd	0'026	0'015	0'028	nd	0'32	0'0010	nd	0'0018	0'015	0'070	nd	nd	nd	nd
LQ/1044/1 83'66	9'8	5'6	0'0017	0'0008	0'14	nd	nd	0'019	0'030	0'06	nd	0'32	0'0012	0'005	0'0010	0'16	0'028	nd	nd	nd	nd
LQ/1044/2 81'57	9'4	8'4	0'002	0'0004	0'01	nd	0'0062	0'024	0'04	0'11	nd	0'44	0'0014	0'005	0'0020	0'20	0'084	nd	nd	nd	nd
LQ/1044/3 80'29	11'6	6'8	0'0019	0'0004	0'16	0'0072	0'0006	0'031	0'03	0'07	nd	0'32	0'0012	0'016	0'0041	0'098	0'023	nd	nd	nd	nd
LQ/1044/4 77'42	12'86	8'14	0'0015	0'0017	0'21	0'0008	nd	0'018	0'20	0'34	0'03	0'23	0'0011	0'016	0'0220	4'80	0'700	nd	nd	nd	nd
LQ/1043/5 76'31	6'2	6'85	0'0014	0'0008	0'12	nd	nd	0'039	0'03	0'06	nd	0'16	0'0008	nd	0'0054	0'02	0'014	nd	nd	nd	nd
LQ/1035/1 87'51	11'6	8'4	0'0016	0'0008	0'12	nd	0'0062	0'045	0'10	0'02	nd	0'28	0'0008	nd	0'0070	0'02	0'014	nd	nd	nd	nd
LQ/1050/2 84'43	12'4	2'0	0'0018	0'0012	0'20	0'0012	0'0024	0'042	0'07	0'20	0'06	0'32	0'0016	0'003	0'0090	0'18	0'070	nd	nd	nd	nd
LQ/1050/3 84'24	11'5	2'4	0'0018	0'0012	0'20	0'0012	0'0033	0'045	0'07	0'20	0'12	0'32	0'0016	0'003	0'0110	0'32	0'420	nd	0'08	nd	nd
LQ/1051/1 78'93	11'6	1'9	0'0016	0'0008	0'08	0'0048	0'0006	0'024	0'05	0'20	nd	0'36	0'0012	nd	0'0014	0'048	0'016	nd	nd	nd	nd
LQ/1051/1 78'93	11'6	6'85	0'0016	0'0004	0'08	0'012	nd	0'035	0'09	0'20	nd	0'77	1'20	0'0014	0'0070	0'16	0'066	nd	nd	nd	nd
LQ/1051/1 87'40	10'6	1'4	0'0016	0'0008	0'12	0'0006	nd	0'024	0'04	0'06	nd	0'32	0'0001	nd	0'0042	0'024	0'008	nd	nd	nd	nd
LQ/1051/1 87'40	10'6	8'4	0'0016	0'0008	0'16	0'012	0'0012	0'036	0'09	0'21	nd	0'54	0'32	0'0014	0'0028	0'048	0'016	nd	nd	nd	nd
LQ/1075/2 78'55	11'6	8'4	0'0016	0'0008	0'16	0'012	0'0012	0'036	0'09	0'21	nd	0'54	0'32	0'0014	0'0028	0'048	0'016	nd	nd	nd	nd
LQ/1075/3 78'54	11'6	8'4	0'0016	0'0004	0'24	0'012	nd	0'036	0'60	0'34	nd	0'20	0'0008	nd	0'0120	0'012	nd	nd	nd	nd	nd
LQ/1063/1 85'39	11'2	5'6	0'0018	nd	0'20	0'0006	nd	0'048	0'06	0'16	nd	0'12	0'0002	nd	0'0200	0'02	0'005	nd	nd	nd	nd
LQ/1063/2 81'55	11'8	2'8	0'0018	nd	0'28	0'0006	0'006	0'048	0'06	0'16	nd	0'32	0'0014	nd	0'0340	0'03	0'006	0'009	nd	nd	nd
LQ/1064/1 86'71	12'5	5'6	0'0016	nd	0'08	nd	nd	0'062	0'007	0'06	nd	0'31	0'0011	nd	0'0340	0'03	0'006	0'009	nd	nd	nd
LQ/1065/1 88'51	9'8	0'28	0'0017	0'0006	0'12	0'0012	0'0006	0'056	0'12	0'09	nd	0'90	0'0012	nd	0'0200	0'12	0'008	0'024	nd	nd	nd
LQ/1065/1 85'45	12'4	0'48	0'0017	0'0006	0'08	0'0036	nd	0'056	0'12	0'09	nd	0'28	0'0004	nd	0'120	0'005	0'004	0'001	nd	nd	nd
LQ/1065/2 83'66	13'4	2'20	0'0017	0'0004	0'12	0'0012	0'0006	0'090	0'05	0'06	nd	0'28	0'0010	nd	0'0040	0'0012	0'024	0'005	nd	nd	nd
LQ/1066/3 85'03	13'4	0'89	0'0018	nd	0'12	0'0024	0'0012	0'120	0'075	0'06	nd	0'28	0'0010	nd	0'0090	0'024	0'008	0'005	nd	nd	nd
LQ/1066/4 84'34	13'4	1'50	0'0018	nd	0'16	0'0024	0'0006	0'06	0'075	0'06	nd	0'28	0'0012	0'0012	0'0090	0'012	0'048	nd	nd	nd	nd



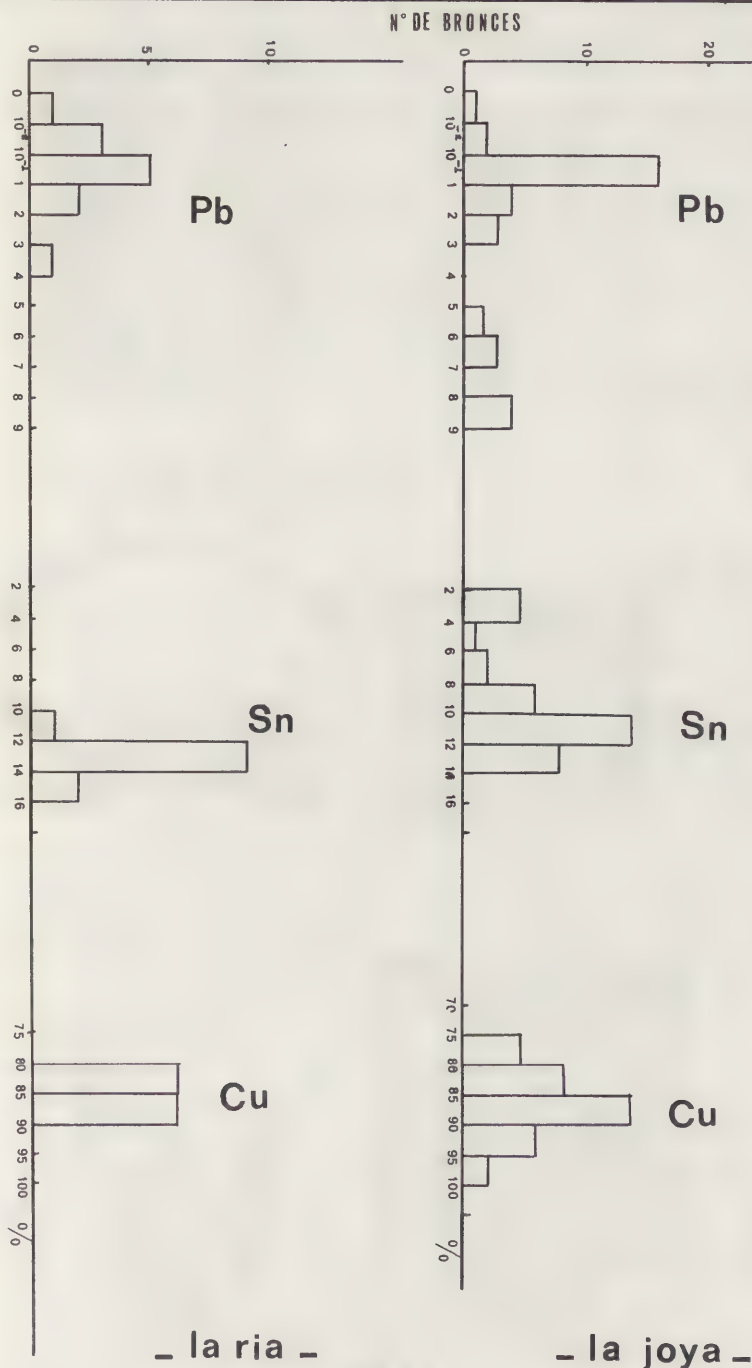


TABLA 4



fig. 1



fig. 2

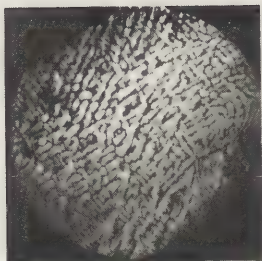


fig. 3

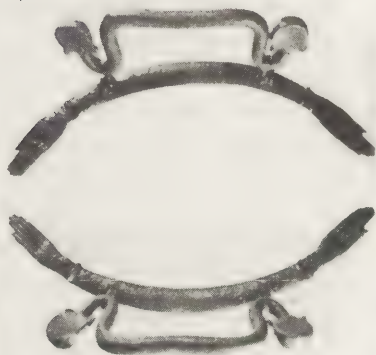


fig. 4



fig. 5



fig. 6

T A B L A N°2

Composición de los bronceos de La Ría, analizados por espectroscopia de emisión.

	Cu	Sn	Pb	Ag	Au	Fe	Co	Ni
LQ/1076/1	86'80	12'40	0'012	0'0012	nd	0'004	nd	0'050
LQ/1076/2	86'14	13'40	0'036	0'0012	nd	0'008	nd	0'030
LQ/1076/3	84'71	14'40	0'410	0'0014	nd	0'008	0'012	0'030
LQ/1076/4	86'19	13'40	0'060	0'0010	nd	0'008	nd	0'0018
LQ/1076/5	85'89	12'00	0'240	0'0008	nd	0'008	0'0012	0'024
LQ/1076/6	82'10	14'00	3'50	0'0010	nd	0'000	0'0024	0'010
LQ/1076/7	82'95	14'00	1'96	0'0012	nd	0'020	0'0120	0'024
LQ/1076/8	85'18	14'80	0'36	0'0003	nd	0'020	0'012	0'028
LQ/1076/9	84'05	14'00	1'40	0'0016	nd	0'120	nd	0'036
LQ/1076/10	85'59	14'00	0'18	0'0014	0'012	0'012	nd	0'024
LQ/1076/11	83'50	16'00	0'32	0'0018	nd	0'008	nd	0'030
LQ/1076/12	82'31	14'00	0'008	0'0006	nd	3'20	nd	0'0012

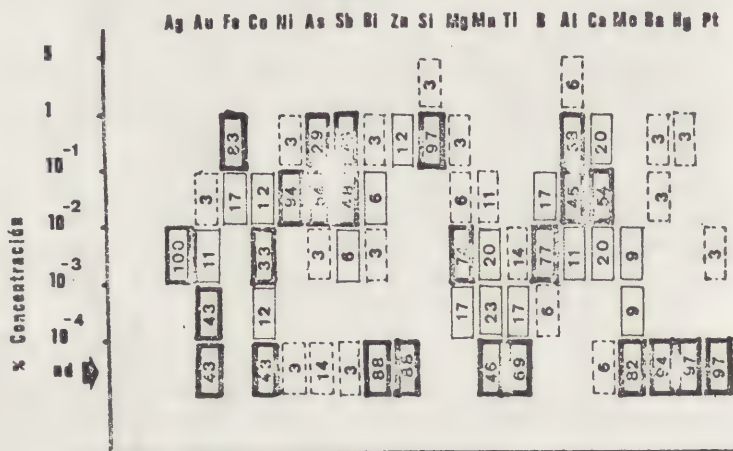
  

	As	Sb	Bi	Zn	Si	Mg	Mn	Ti
LQ/1076/1	nd	nd	nd	nd	0'60	0'0016	0'0024	nd
LQ/1076/2	0'09	0'012	0'042	nd	0'21	0'0014	0'0036	nd
LQ/1076/3	0'03	0'040	nd	nd	0'30	0'0016	0'0024	nd
LQ/1076/4	nd	nd	nd	nd	0'30	0'0012	0'0012	nd
LQ/1076/5	nd	0'004	nd	nd	1'80	0'0012	0'0012	nd
LQ/1076/6	0'10	0'008	nd	nd	0'21	0'0016	0'0018	nd
LQ/1076/7	0'03	0'016	nd	nd	0'50	0'0014	0'006	nd
LQ/1076/8	0'06	0'004	nd	nd	0'30	0'0012	0'0012	nd
LQ/1076/9	nd	0'008	nd	nd	0'28	0'0014	0'0012	nd
LQ/1076/10	nd	0'012	nd	nd	0'12	0'0008	0'024	nd
LQ/1076/11	nd	0'040	nd	nd	0'08	0'0012	nd	nd
LQ/1076/12	0'04	nd	nd	nd	0'32	0'0160	0'012	nd

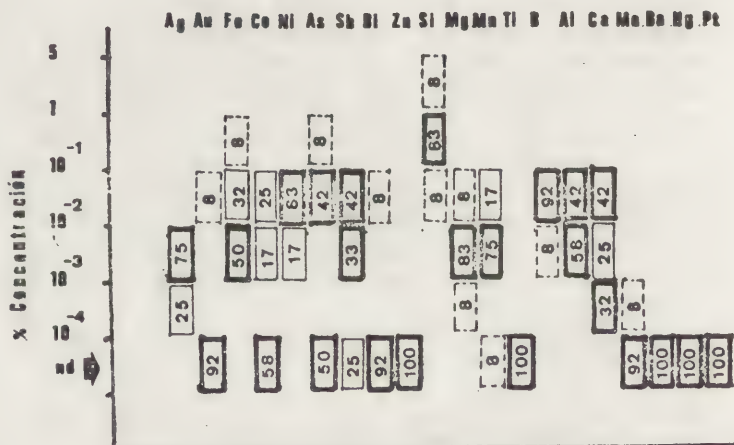
  

	B	Al	Ca	Mo	Sr	Hg	Pt
LQ/1076/1	0'008	0'036	0'080	0'0012	nd	nd	nd
LQ/1076/2	0'012	0'0036	0'004	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/3	0'0200	0'012	0'016	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/4	0'012	0'0084	0'016	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/5	0'020	0'008	0'00008	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/6	0'016	0'006	0'00056	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/7	0'016	0'060	0'00012	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/8	0'020	0'006	0'00002	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/9	0'012	0'048	0'040	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/10	0'016	0'0024	0'004	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/11	0'012	0'0012	0'004	nd	nd	nd	nd
LQ/1076/12	0'016	0'048	0'024	nd	nd	nd	nd

TABLA " 3 "



Distribución en tanto por ciento de los elementos menores y trazas de los bronzes de LA JOYA.



Distribución en tanto por ciento de los elementos menores y trazas de los bronzes de LA RIA.





fig. 7



fig. 8



fig. 9



fig. 10

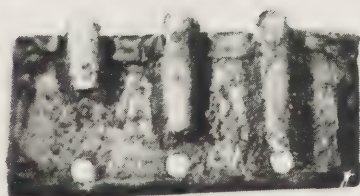


fig. 11



RESTAURATION DE L'ARGENT ARCHÉOLOGIQUE PAR MÉTHODE  
THERMOCHIMIQUE

R.A. Bakhtadze

Musée d'Etat de Géorgie  
URSS

Le décapage et la restauration de l'argent archéologique est un problème important pour les restaurateurs et les savants.

En dépit de la "noblesse" de ce métal, ce dernier subit l'action des agents agressifs du sol. En conséquence des changements physiques et chimiques qui interviennent dans le métal entraînent une transformation complète de la nature de l'argent et parfois même la destruction de l'objet.

L'ion de chlore a une action particulièrement nocive sur l'argent archéologique, il fait partie intégrante et constante de l'eau d'imbition, et combiné avec l'argent il donne l'argent muriaté, dénommé également argent corné-cérargyrite (la composition chimique de ce minéral est: argent 73,5%, chlore 24,7%).

L'argent métallique lors de sa combinaison avec le chlore, subit un tel changement que son poids spécifique qui est de 10,5, baisse jusqu'à 5,6.

Souvent l'argenterie se corrode en présence de l'alliage argent-cuivre. Dans ce cas le processus d'oxydation est provoqué par le cuivre, dont la quantité dépasse souvent 25%.

Après étude des anciens objets d'argent, on peut conclure ce qui suit: les anciens objets d'argent, du troisième millénaire à la période antique, sont alliés mal, d'une teneur en cuivre inférieure à 6%; les objets de la période plus tardive, contiennent un haut pourcentage de cuivre, parfois dans la proportion de 40%.

L'étude chimique et métallographique de l'argent archéologique a mis en évidence que les objets fabriqués avec de l'argent de bon aloi par traitement et forge à froid sont sujets à la corrosion de chlore, les objets d'argent de mauvais aloi étant, eux fabriqués par fonte et forge à chaud. La fusion s'effectuait, comme pour modèle de cire, également dans un moule ordinaire. Les objets fabriqués avec un argent de cette sorte, s'oxydent en présence de l'alliage de cuivre.

Des analyses spectrale et chimique ont permis d'établir la composition de l'argent utilisé pendant la période antique: plomb-0,15-0,64%; or-0,1-0,36%. et les additifs naturels que sont le fer, le zinc, l'aluminium, la silice, l'oxyde de titane et le bismuth.

Les études métallographiques ont permis de constater que la structure de l'argent archéologique se présente sous forme de polyèdres  $\alpha$ Ag et  $\alpha$ Cu, rarement-eutectique (quand la teneur en cuivre est



supérieure à 27%). La plupart des cristaux dégagés aux bornes des polyèdres d'argent sont corrodés, entraînant ainsi la rupture du lien entre les polyèdres et Ag et conférant au métal une fragilité extrême. Dans de pareils cas apparaissent sur les objets des fendilles pouvant amener la destruction complète de ceux-ci.

Le décapage-désoxydation des objets archéologiques d'argent est exécuté suivant des méthodes connues dans la pratique de la restauration, mais il faut signaler que les méthodes de décapage recommandées par la littérature spécialisée pour l'argent archéologiques, se sont avérées inutilisables.

Dans la pratique de la restauration, le décapage--désoxydation de l'argent archéologique corrodé se fait par des méthodes chimique, électrochimique, électrolytique et thermique. Pour le traitement chimique l'on utilise des acides et des alcalis différents, en particulier l'acide sulfurique de 5-15% et l'acide formique de 5-25%. L'on recommande également une méthode de décapage qui combine l'emploi alterné de l'acide formique et du sel de seignette, ou seulement de ce dernier.

Parmi les alcalis, on utilise la potasse caustique et l'ammoniaque. Le décapage est plus effectif si l'on utilise d'abord l'acide sulfurique et, après, la potasse caustique chaude.

Au décapage électrochimique, l'objet est traité à l'hydrogène atomique, qui assure une désoxydation poussée jusqu'à l'état métallique. Dans ce but on utilise le zinc métallique et l'acide sulfurique concentré, ou bien encore la soude caustique et l'aluminium.

Le traitement thermique consiste à chauffer l'objet à la température correspondante, après quoi l'objet réintègre ses propriétés métalliques perdues (dureté, plasticité etc). La température de chauffage recommandée par Al. Scott et Farmakovski est de 500-600°C.

Au décapage électrolytique, (désoxydation cathodique) on utilise comme électrolyte l'acide formique à 30% ou la soude caustique à 2-20%. L'objet représente la cathode à décaper, sur la quelle s'effectue le dégagement de l'hydrogène. Le processus de désoxydation a lieu à une température ordinaire. Le redresseur sert de source de courant, fournissant 12 volts et 1 ampère/dm<sup>2</sup>.

On a élaboré au laboratoire chimique de restauration du Musée d'Etat de Géorgie une méthode optimale de décapage et de fixage de l'argent archéologique.

Pour l'expérience, l'on avait disposé des solutions différentes, dans lesquelles étaient immergés les échantillons d'essai-des plaques d'argent métallique d'alois divers, et également des fragments d'objets d'argent archéologique (couverts partiellement de chlorure d'argent et des objets d'argent archéologique transformés totalement en argent muriaté.

Le but de l'expérience était de déterminer les meilleurs dissolvants pour le chlorure d'argent, mais qui ne dissoudraient pas l'argent métallique.

Tels se sont avérés: la solution saturée du sulfure de sodium et d'ammonium sulfocyanique, la solution de l'hyposulfite à 10%, la solution de potasse caustique à 25%<sup>la</sup> solution d'hydroxyde d'ammonium à 15-25%, et l'acide formique.

L'on immergeait dans ces solutions les échantillons d'essai 24,28,48,72 heures après l'on retirait les échantillons de la solution, on les lavait, sechait et pesait. D'après la difference de poids l'on determinait la pourcentage de dissolubilité de l'échantillon donné dans la solution correspondante.

Parmi les dissolvants susmentionnés pour le décapage de l'argent couvert de chlorure d'argent, c'est la solution saturée d'ammonium sulfocyanique qui est apparue être le meilleur; à une température ordinaire, cette solution dissout le chlorure d'argent, n'a pas d'odeur, ne s'avaporise pas, se trouve aisement, ne provoque pas d'irritation de la peau et n'est pas coûteux. Ex ce qui concerne des autres dissolvants, ils sont inutilisables pour les raisons suivantes: le sulfure de sodium entre en réaction avec l'argent et forme le sulfure d'argent, de couleur noire, et de plus, ce dernier se forme aux dépens de l'argent traité. L'on retrouve dans une situation analogue lorsqu'on utilise l'hyposulfite de sodium. L'ammoniaque dissout le cuivre qui entre dans la combinaison de l'alliage, ce qui également n'est pas souhaitable.

Lors de l'utilisation de la potasse caustique, le traitement doit être effectué à chaud; pour cette raison, le récipient utilisé devra être résistante (être en verre ou en porcelaine) à la chaleur et à l'action chimique. Par ailleurs, il faut signaler que la manipulation de la potasse caustique chaude présente des dangers.



Etat donné que les objets attaqués par le chlorure d'argent sont pour la plupart très fragiles, l'on effectue un traitement thermique préalable sur un échantillon donné, à une température de  $450-500^{\circ}$ , pour une désoxydation partielle de nature mécanique, avant de procéder le décapage chimique. Venait après le décapage chimique dans la solution sulfocyanique d'ammonium. Une fois les sédiments chloreux éliminés, l'on chauffait au rouge les échantillons à une température de  $700^{\circ}$ , pour une désoxydation complète de nature mécanique.

En outre, il est nécessaires de souligner que seuls les échantillons, à base métallique recouverte de sédiment chloreux ou autres, peuvent être traités par méthode chimique <sup>ou</sup> thermique.

Ainsi, en alternant les traitements thermique et chimique, on peut rétablir l'ornementation disparue sa forme, l'inscription, etc.

Si le traitement est mené suivant la méthode ci-dessus exposée l'on peut même rétablir les égratignures que présentaient autrefois ces objets.

En conclusion l'on peut formuler ainsi le PROCÉDE de TRAITEMENT:

Avant d'entreprendre le traitement, il est indispensable, en premier lieu de déterminer l'aspect de la corrosion par analyse qualitative, le degré d'endommagement par étude au microscope (profondeur de la corrosion, présence du métal).

Si l'objet des fouilles est recouvert d'une couche de terre ou d'autre matière, il serait imprudent de la détacher, on met l'objet dans un four de



moufle froid et lentement, dans un laps de 1-2 heures on élève la température jusqu'à  $500^{\circ}$ . Après réfrigération de l'objet présentant de l'argent corné, on l'immerge dans une solution sulfocyanique d'ammonium. La durée de l'action du thiocyanate est calculée par heure. De temps à autre on retire l'objet de la solution et on le nettoie avec une brosse douce à l'eau courante. Si l'argent muriaté est complètement dissout, on lave soigneusement l'objet et on le place dans de l'eau distillée, en changeant cette dernière fréquemment.

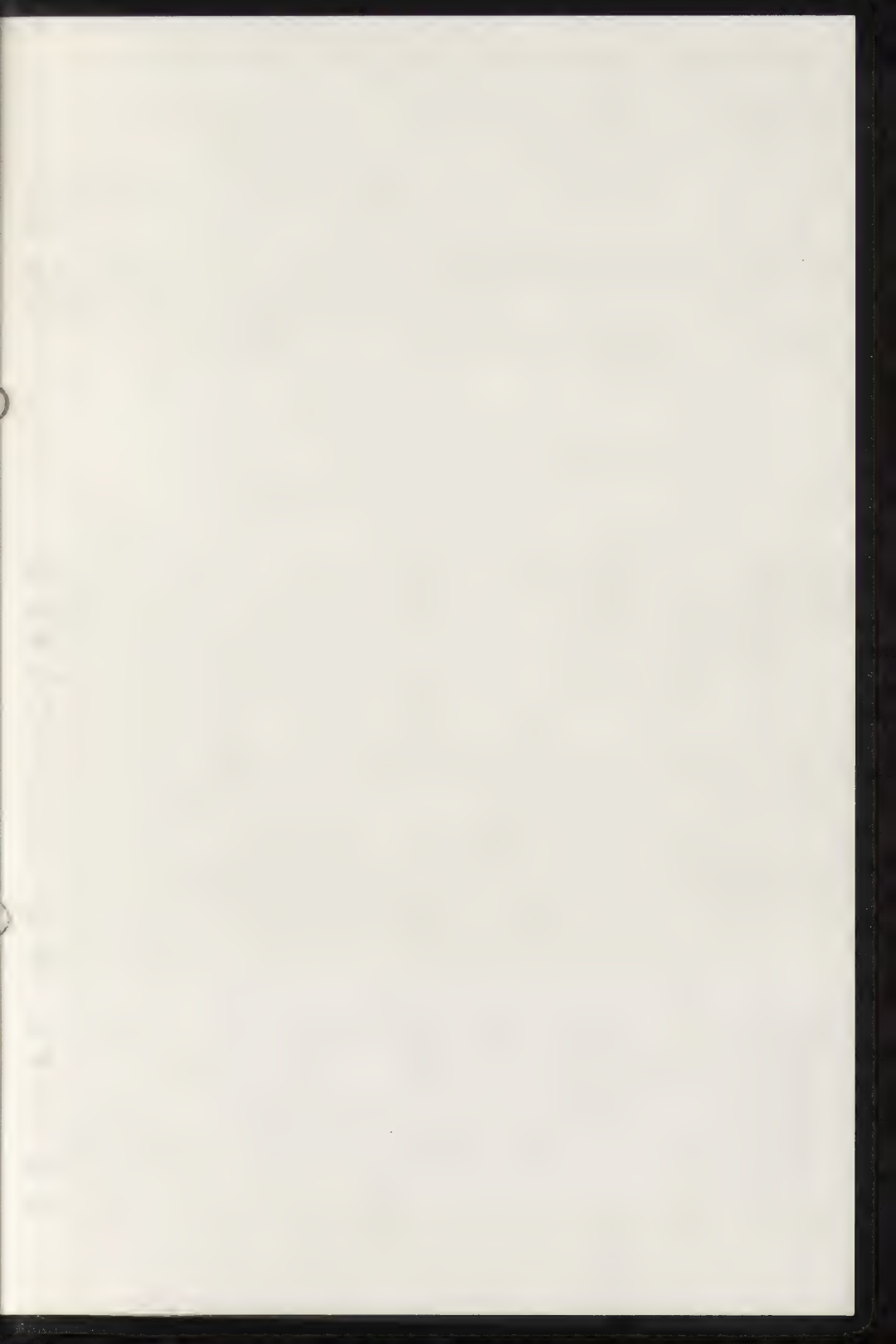
Après avoir retiré l'objet de l'eau distillée, on le place dans une armoire à sécher dont on porte la température à  $120^{\circ}$ , pendant 2-3 heures, ou bien directement dans un four de moufle froid, dont on élève la température à  $700^{\circ}$ , pendant 2-3 heures.

Il en est tout autrement lorsque des objets d'argent couverts de combinaisons chloreuses ont besoin d'un traitement urgent dans les conditions de campagne. Dans des cas pareils, on fixe l'objet sur place à l'aide du chauffage préalable, qui s'effectue de la manière suivante: la motte de terre où se trouve l'objet doit être submergée d'alcool pur qu'on enflamme. Cette opération est répétée à plusieurs reprises, après quoi l'objet est retiré soigneusement de la terre, transporté et chauffé sur un fourneau. Le traitement ultérieur est effectué dans les conditions de laboratoire, suivant la méthode plus haut mentionnée.

Il est formellement déconseillé de "fixer" l'objet en campagne au moyen de résines diverses, aussi que de paraffine, cire et autres matières de recouvrement, car l'élimination de ces matières exige la sub-

75/25/4-8

mersion de l'objet dans une solution adéquate ou leur cuisson. Dans le premier cas, l'objet tombe en morceaux sous l'action de son propre poids et pendant la cuisson la couche de fixage risque de déformer l'objet.







INVESTIGATION ON PROTECTIVE PROPERTIES OF ARTIFICIAL  
PATINA ON BRONZE ARTIFACTS

M.K. Kalish

USSR

Oxidic and sulfid films (they were obtained by chemical methods when solutions are placed on the sample surface with brush or when samples under test are immersed in solutions) have been studied. Two-layer "patina" (methods of treatment are different) were studied as well.

Bronze plates made of bronze of high in tin content (БЦ-2 and ОЦ 5-6-5) are used as a base. Methods of investigation were described in the report delivered at previous conference.

By colour and texture artificial films show resemblance to natural atmosphere "patina", brown oxidic films in particular looking like the last one.

We fail in attaining complete resemblance of decorative abilities of artificial films to natural one. It is difficult in particular to obtain good artificial film of green colour.

Artificial "patina", in first case two layer ones are much thinner than natural ones (correspondingly, 15-30 and 40-80 mkm).

Their thickness is enough irregular: differences in thickness reach 10-20 krat on the sample.

Differed from close - grained regular microcrystalline natural "patina" artificial ones are high - dispersed, porous, friable films; (size of particles 0,01-0,05 mkm; size of particles of natural "patina" - up to 1-3 mkm).

They often contain macrocrystalline inclusions, have places of low density, are characterized with rough texture of surface, microcracks, taluses or flakes of external layer.

Oxidic films show the most complete resemblance to its chemical composition consisting of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; two layer "patina" show the least resemblance. The external layer of the last ones consists of not complicated mixture of minerals as natural film but of any salt of Cu, more often of broshatakamite or gerhardtite (basic nitrate) which is not almost occurred in nature.

Antlerite, botallakite, paratakamite, malachite, azurit which are occurred in atmosphere patina are not discovered in artificial samples.

Almost all two-layer artificial films contain a great number of impurities-intermediate, often soluble in water, products, among such products  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  (1-5)  $\text{H}_2\text{O}$  and others take place.

Sulfid films as a rule consist of cuprum sulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , which is never occurred in natural atmosphere film.

Physico-chemical properties of artificial films cause their mechanical abilities and their differences from natural films.

Table 1. Mechanical properties of patina (average values)

Kind of patina	Stability to erosion		Fragility	Bending strength		Adhe- sion with a base
	absolu- te, cicle	speci- fic, cicle/ /mkm		angle gra- dus	begin- com- ing plete cracking	
<u>Natural</u>						
green	200	4,4	there is no flakes	27	60	113
blue	100	2,6	"-	22	28	155
brown	50	4,4	"-	80	120	150
<u>Artificial</u>						
two-layer	13,3	0,62	Flakes of 45% films	30	43	75
oxidic (by immersing in solution)	8,6	1,32	Flakes of 30% films	42	62	-
oxidic (by brush)	4,1	0,55	Flakes of 50% films	43	54	105
sulfid	4,7	0,60	No flakes	33	41	48

Many artificial films, oxidic ones in particular, possess enough strengthened adhesion with the base though this adhesion of artificial film is more weak than the adhesion of the natural one.

The substance of artificial films is characterized by weak mutual adhesion of particles, and the last one determines their low mechanical strength. Their strength is particularly low when abrasive eroded.

Both absolute and relative stability to erosion are the magnitudes of another order compared to indexes of



75/25/5-4

natural "patina". The average values of other properties of natural and artificial films are values of one and the same order, but artificial films are more fragile, less elastic when bending. Defects of structure and chemical composition, and low mechanical strength of artificial "patina" as well result in their low resistance to chemical agents, humidity and temperature, and atmosphere fluctuations in particular.

Table 2. Resistance of patina to aggressive effects

Kind of patina	Resistance to effects, number					Average number
	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>4</sub> OH	NaCl	t=45°C H=100%	t=-14°+ +55°	
<u>Natural</u>						
green	4-5	5	5	5	5	4,83
blue	4-5	5	5	5	5	4,83
brown	3	3-4	3-4	5	4	3,71
<u>Artificial</u>						
two-layer	2,44	3,30	2,45	2,83	3,35	2,87
oxidic (by immersing)	2,58	3,58	2,83	3,07	3,06	3,02
oxidic (by brush)	1,61	3,14	2,08	2,07	3,38	2,55
sulfidic	3,6	3,2	1,8	1,7	1,6	2,41

Table data show that oxidic films obtained by immersing the samples into solution patina-forming are more or less close to natural brown film with their resistance. Two-layer artificial films and oxidic films obtained by brush vise versa are less resistant compared to natural films correspondingly.

Sulfid films are characterized with the least resistance, particularly in conditions of humidity, tempera-



ture changes.

Natural tests for 3 years in aggressive industrial atmosphere showed that all the artificial films except for sulfid ones possess enough protective ability and without supplementary organic coating prevent the alloy from local corrosion.

But artificial films themselves are susceptible to various changes which begin through 15-30 days and not later than in a year.

The sulfid films are characterized with colour change and density decrease which take place at the expense of chemical and crystallic alteration accompanied with formation of friable and partly soluble products.

Two-layer films are characterized with colour changes of the external layer at the expense of chemical changes, rarely - inner layer (at the expense of change of thickness and density) and with microscopic cracking and flaking the external layer.

Change of colour (at the expense of increasing the thickness and density) and formation on the surface of new products which second layer of film consists of.

Therefore, artificial films of all kinds are not resistant to atmosphere effects. Oxidic films are recognized as the most resistant ones because they are not damaged by physical way. Besides that more resistant films which are obtained by immersing the samples in solution. The less resistant films in atmosphere conditions are sulfid films. Using the last ones for coating the monumental sculpture is recognized to be unexpected as they can be resistant only in the lack of oxygen in surroundings and in the presence of hydrogen sulfide. Two-layer film is not enough resistant to atmosphere. If they are exposed to open air for a long time their

resistance increases the greater the longer they are exposed to air.

That is why they may be used in the first case to restore the monuments coated with natural green or blue patina.

Natural brown (oxidic) film is too quickly covered with green layer in industrial and marine atmosphere conditions converting into two-layer film. Green film of any composition is absolute stable due to conditions of its formation and can exist without changes for a long time.

The causes of low quality of artificial films are various. They are divided into some groups.

1. Chemical nature of basic substance or impurities in films; their ability to be oxidized hydrolysed, to come into action with various components of air.

2. The peculiarities of physical structure providing additive lowering the chemical resistance of films.

3. Use in making sculpture bronzes containing less than 85-90% Cu and more than 10-15% other elements. Zink is an element which negatively influences on the process of coating in particular.

4. Low quality of surface of modern bronze artifacts; low class of purity, friability, etc.

5. Bad treatment of sculpture surface with coating; cleaning from copper ashes, disinfection, refuse from etching and decaping.

6. The peculiarities of technology before coating the patina monumental works (large-scale works of art), possibility of using the chemical ways only and relatively slight aggressive solutions under low and non-constant temperatures and when solutions are placed on the surface of bronze by means of brush or by pulverizing,

i.e. when treatment is out the control.

7. The peculiarities of forming the artificial films: direct chemical action of alloy with coating composition, short time for process, sharp increase of volume and changes in crystalline lattice of substance for a short time, simultaneous forming of two layers of different composition etc.

Approximately from 50 artificial films under investigation only 2 two-layer films and 5 oxidic films appeared to be relatively resistant from about 50 artificial films under investigation. The remaining ones are not satisfied in quality or are not suitable for covering the sculpture technologically.

Let us give an information about the ways of obtaining some films.

1.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - 124 g/l;  $\text{HNO}_3$  (specific weight - 2,40) - 15,5 g/l;  $\text{HCl}$  (specific weight 1,19) - 4,65 g/l;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (concentr 18%) - 3 ml/l. Temperature of solution -  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Coating is made with brush. After 4-hour treatment the surface is washed by cold water, is dried by textile and hot air. Treatment is repeated three times: After that sculpture is maintained for 2 days then the surface of film is packed by hand polishing by pure cotton with dry powder of pemsas.

2.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 20 g/l;  $\text{KMnO}_4$  - 5 g/l. Temperature of solution -  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Solution is placed with brush and is intensively rubbed into surface, is maintained for 1 day. After that the surface is washed by not water, is dried and covered again with coating solution. Treatment is repeated 3-4 times. When treatment is finished work of art is maintained for 2 days. Complete treatment - hand polishing with rags or with soft brush.



3. 20% aqueous solution  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , temperature  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Surface of sculpture is moistured with solution by means of brush; is maintained for 16-18 hours, then are washed by cold water, are treated by means of wet cotton with dispersed powder of pems and is washed again. Treatment is repeated 3-4 times.

4. Coating is placed by successive treatment with two solutions of room temperature N° 1 10% aqueous solution  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . N°2  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 10%;  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) - 5%;  $\text{NaOH}$  - 1%.

Solution N°1 is placed (with brush) and intensively rubbed; is maintained for 3-4 hours; then a surface is washed by cold water and is dried with textile. Treatment is repeated 2-3 times. After that the surface of sculpture is treated twice a day for 5 days by means of brush and solution N°2, giving exposure time for 5 hours on the open air among the treatments, then washing it by cold water (without mechanical effect). When coating is produced by exposing the open air and when films are kept in atmosphere conditions, quality of film increases.

Characteristics of films are given in T. 3. The table data show that relative best ones from films under investigation inspite of these comparatively high average indexes, can't be recognized quite satisfied and suitable to protect monumental sculpture in any atmosphere conditions, as differ or low mechanical strength, or unstable against those aggressive effects.

This cause us to come to conclusion about the necessity of further comparative investigations on formation of natural and artificial films and influences of various factors at them. These experiments are necessary to work out new ways of coating able to provide films of



Table 3. Physico-chemical properties of artificial patinas

№ of recipe	Appearance of patina	number of layers	Composition of layers		Stability to erosion	Fragility	Bending strength	Adhesion with a base angle gradus	Stability against aggressive agents marks								
			inner	out ward					absolute, cycles	specific, cycles/m	beginning of cracking	complete cracking	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>4</sub> OH	NaCl	t = 45°C, H = 100%, t = -14+55°C	mean mark
1.	Uniform, slightly transparent brown	1	-	Cu <sub>2</sub> O	10	7	0,88	No flakes	48	56	Not flakes under 180° bend	2-3	3	5	2	3-4	3,14
2.	Uniform transparent light brown	1	-	Cu <sub>2</sub> O	8	4	0,50	-	50	60	-	1	4-5	4	2	4	3,33
3.	Relatively uniform, opaque greenish blue	2	Cu <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O and CuO(little)	24	42	1,91	Many flakes	35	45	90	3	4	3	3-4	3	3,33
4.	Uniform	2	Cu <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (traces)	22	24	1,00	No flakes	40	50	60	3	3-4	2-3	4	4	3,28

75/25/5-10

high quality close to natural films, and ways of acceleration of forming of natural films.

## THE USE OF BENZOTRIAZOLE IN CONSERVATION

V. Greene

University Museum  
33rd and Spruce Sts.  
Philadelphia  
Pa., 19174  
USA

## ABSTRACT

Knowledge of the nature and behavior of benzotriazole (BTA) towards antiquities is summarized. Experimental preparations of stable insoluble BTA complexes with cuprous and cupric salts are usually made in water. Treatment by conservators, however, may utilise ethanol solutions and the resulting complexes may be different unless water is always available to enter into the complex. Precipitates formed in treatment may be mixtures rather than simple substances. Tests suggest that bare metal is best treated in 1% aq. BTA at 50 C. Heavy corrosion crusts may be treated equally well in alcoholic as in aqueous solution. Experiments on bare metal surfaces suggest six hours immersion at room temperature for full effectiveness but corroded objects that do not respond may be immersed for two to six months in 1% aqueous or 3% ethanolic BTA. Difficulties with vacua and the health hazards of BTA especially at elevated temperatures, were also noticed. Sixteen references.

\*\*\*\*\*

Note: This was first read at the IIC/NKF Joint International Congress held at Stockholm, 1-7 June 1975.

This paper is intended as a summary of our present knowledge of the nature and behavior of benzotriazole, and its application to the treatment of antiquities. It is of necessity a brief review rather than a comprehensive one, and will focus on difficulties and unsolved problems, a deliberate emphasis which I hope will stimulate future investigation and experiment.

The first point I would like to stress is that at present we simply do not know enough about the chemistry of benzotriazole (BTA) to be certain what is happening when we immerse an object in a BTA solution. This ignorance is particularly profound if the object in question is covered with copper corrosion products, but even where metal surfaces are concerned the mechanism





of the protective reaction is still not completely understood. There is general agreement on the fact that BTA is strongly chemically adsorbed on a metal surface, forming a protective film which is stable and inert; that this surface film is polymeric in structure, insoluble in water and most organic solvents, and will protect a clean copper surface from tarnish (and, to some degree from corrosive attack in solution) [1-8].

For purposes of general discussion the film is usually described as being bonded to the metal surface. Cotton and Scholes [6] have suggested that this may be an oversimplification, with BTA in some way reinforcing the oxide layer which is generally present.

Investigation of the interaction of BTA with  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  surfaces has recently been undertaken [9]. It appears from the initial published report that the rate of adsorption of BTA is considerably more rapid with  $\text{Cu}_2\text{O}$  than with  $\text{CuO}$  surfaces, but there is yet no indication whether the nature of the oxide influences the quality of the protection obtained. The possible effect of other compounds which may be present has not yet been considered, nor has the precise structure of the BTA surface compound been established.

In order to obtain sufficient material for a study of the bonding mechanism, it proved necessary to produce Cu-BTA complexes by precipitation in aqueous solution [5, 6]. From the point of view of conservators this is of particular interest, as it involves the reaction of BTA with corrosion products. It also creates the problem of justifying the identification of the precipitate formed in solution with the film formed on metal, though Cotton and Scholes put forth reasonable arguments for assuming at least a close similarity [6].

The analyses of these precipitates provide the clearest picture we have to date of the composition of the reaction products of BTA with copper salts, and the results are summarized on the next page.

The cupric chloride derivative analyzed apparently is formed only when the reaction takes place in the presence of excess cupric chloride. It is not at all clear what happens under other circumstances, but this peculiarity in the reaction of cupric chloride with BTA raises the possibility that the presence of chlorides might have a distinct and determinable effect on the nature of the precipitate formed. This is also suggested by the data obtained from x-ray diffraction examination of metal surfaces treated with BTA.

If a clean copper surface is treated with pure aqueous BTA, the crystalline film of cuprous oxide normally present is replaced by a film which is amorphous or microcrystalline. The composition of the latter is apparently similar to the cuprous BTA derivative precipitated in solution [10]. If the film is formed in the presence of chloride, however (the experiment has been tried with potassium



COMPOSITION OF CUPROUS AND CUPRIC BTA COMPLEXES  
(ADAPTED FROM COTTON AND SCHOLES 1967, TABLE I)

	Original Theory BTA.Cu	(#) Found	Proposed Formula (BTA.Cu) <sub>9</sub> . 2H <sub>2</sub> O	Original Theory (BTA) <sub>2</sub> .Cu	(*) Found with CuSO <sub>4</sub>	Proposed Formula (BTA) <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	(%) Found with CuCl <sub>2</sub>	Proposed Formula (BTA) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
C	39.7%	39.7%	39.0%	48.1%	45.9%	46.3%	38.7%	38.4%
H	2.2	2.4	2.4	2.7	2.9	3.0	2.6	2.4
N	23.1	22.5	22.7	28.0	26.5	26.9	23.3	22.4
Cu	35.0	33.7	34.1	21.2	21.2	20.4	25.5	25.4
O	-	1.9	1.9	-	3.3	3.4	2.4	2.1
Cl	-	-	-	-	-	-	9.9	9.3

(#) Amorphous or microcrystalline.

(\*) Amorphous or microcrystalline. According to Cotton and Scholes, "not a normal cupric derivative" [6, p. 3] but this statement is not explained.

(%) Crystalline. The crystalline structure and the proportions of copper and chlorine present suggest that they are present as molecules of cupric chloride, but this has not been proven.





as well as cupric chloride), it is crystalline, and gives an x-ray diffraction pattern similar to that of the complex precipitated with cupric chloride in solution [5, 6]. Both films, however, appeared to be equally protective, and no further work has, to my knowledge, been done in this area.

Another problem now becomes apparent. All of our information on the composition and behavior of BTA precipitates and surface films refers to complexes formed in aqueous solution, rather than the alcohol solution originally proposed as a standard treatment for antiquities [11, 12] and currently used by a majority of conservators.

If copper-alloy antiquities, both metallic and mineralized, can be successfully treated in alcohol solution - and we know that they can - then it is reasonable to assume that such treatment results in the formation of stable, insoluble complexes similar to those formed in aqueous solution. We do not, however, know just how similar they may be.

All three precipitates formed in aqueous solution appear to include extra atoms of oxygen and hydrogen, at least some present as bonded molecules of water and the rest either as water or hydroxyl groups [6]. Cotton and Scholes have suggested - though their reasons are nowhere stated - that these extra molecules play a part in stabilizing the Cu-BTA complexes, i.e., that the bonded water may be essential to ensure the long-term protective effect of the surface films.

If one accepts this, even as a hypothesis, it seems worthwhile to consider the possibility that precipitates and surface films formed in alcohols might differ from those formed in water, not only in composition but in their ability to protect antiquities. It may be noted that although BTA is used commercially in ethylene glycol solutions, in these cases a permanent reservoir of BTA is in contact with the metal [7]; moreover, other chemicals in the solution may supply the needed water. As far as I know, all industrial treatments for atmospheric inhibition use aqueous solutions. It should also be kept in mind that conservators are interested in much longer-term protection than that required by most industrial or commercial applications of BTA.

It is thus absolutely essential that we confirm the analyses of the compounds formed in water, ascertain the precise nature of the compounds formed in alcohol, and explore the possible consequences of any differences between the two sets of reaction products.

The first step in the investigation of the problem was the formation of BTA precipitates in aqueous and alcohol solutions, to establish any visible differences in the reactions and in the appearance of the products. The differences turned out to be considerable, and the reactions far more complex than had been anticipated [13, 14],



but we still do not know whether they are linked with any corresponding differences in composition and/or structure. It now seems likely that precipitates formed under treatment conditions may be mixtures rather than single substances, thereby complicating the problem of analysis [1].

The problem is being pursued, though a number of practical difficulties have developed. Cotton and Scholes did not specify the methods used to obtain their analyses. Richey has been able to deduce the probable procedure, but it is an expensive one. He is currently working on a method which will be reasonable in cost and require only small amounts of precipitate, so that it will be possible to prepare samples for study using corrosion products taken from actual antiquities [15]. In the meantime, we should keep in mind that the results of research on metal surfaces may not be applicable to metal salts in solution, that what takes place in water is not necessarily what occurs in alcohol, and be wary of accepting initial reports as final answers.

In addition to an investigation of the chemistry of BTA, it seemed reasonable to look as well at alternative procedures for the treatment of objects. I experimented initially with pieces of copper sheet, varying the concentration of BTA in both aqueous and alcohol solutions, and raising the temperature of aqueous solutions [13, 14]. The information gained from this work has now been supplemented considerably by the following:

1. The results of recent industrial research designed to clarify the decomposition point of BTA films on copper, but which also produced information on the effect of varying concentration, temperature, and immersion time for aqueous solutions [2].

2. An expanded series of tests of copper sheet, carried out at the University Museum, Philadelphia. These employed 1% BTA in water and 20 C and 50 C, 1% and 3% BTA in ethanol, and 1% and 3% BTA in mixtures of 25%, 50%, and 75% ethanol in water. The metal blanks were cleaned with acetone, immersed in the solution for 15 minutes, air dried, sprayed with a solution of sodium chloride in tap water, and exposed to 80% R.H. for periods of four hours to four days. All test runs included an untreated control.

3. A series of tests similar to the above, but using a set of copper-alloy bracelets with fairly heavy surface corrosion and active bronze disease. The use of a vacuum chamber was introduced as an additional variable. The bracelets were cleaned with an air abrasive to remove dirt, loose corrosion, and bronze disease. They were then degreased with acetone, immersed in the BTA solution for 30 minutes, air dried, and exposed to 80% R.h. for from one to four days. All test runs included an untreated control.

4. The results of regular use of BTA in the treatment of antiquities, as described by conservators from 21 laboratories in the U. S., Canada, Mexico, England, Denmark, Italy, Greece and

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased by 1.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased by 1.1 million (Office for National Statistics 1999).

There is a growing awareness of the need to develop services to meet the needs of older people, and the need to ensure that the services that are developed are based on evidence of what works. The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for the development of services for older people, and the Department of Health and the Department of Social Security (2000) have set out a strategy for the development of services for older people with mental health problems.



Thailand. This information was obtained from a questionnaire sponsored by the Working Group on Metals of the ICOM Committee for Conservation.

I would like to review some of my initial conclusions about the practical use of BTA, then expand and amend them using this new data. It is obvious that most of the information from controlled experiments applies specifically to exposed metal surfaces, but it is still possible to make a number of reasonably valid statements on the basis of practical work done to date.

Although there are a number<sup>8</sup> of industrial processes using relatively low concentrations of BTA, it was clear that under the conditions of most conservation laboratories a concentration of at least 1% would be necessary to treat objects successfully. For exposed metal, a 1% aqueous solution gave protection equal to or greater than that obtained with alcohol; the most effective protection was achieved with a 1% aqueous solution heated to 50 C. Nothing appeared to be gained by using a water/alcohol mixture; in some instances they seemed even less effective than pure aqueous or alcohol solutions.

There was also no evidence to indicate that where metal surfaces were concerned, immersion for 1-18 hours was any more effective than immersion for 30 minutes. Any protective film was apparently formed almost immediately on immersion. Work with actual objects did suggest that several short periods of treatment, each followed by complete drying, might be markedly more effective than a single treatment; presumably air bubbles were being trapped inside the corrosion, but not in the same places each time. I felt at that time that in the case of objects with heavy corrosion layers, immersion under vacuum would probably be necessary to ensure maximum contact between all surfaces and the BTA solution. However, at least partial protection could probably be obtained without vacuum, and the use of an alcohol solution in these cases might be more effective owing to the lower surface tension.

Recent research has demonstrated that the protective effect of BTA treatment on metal is dependent to some extent on the temperature and concentration of the solution and duration of immersion as well [2]. However, an increase in one factor can, to some degree, be used to compensate for a decrease in another. The concentrations tested were 0.2%, 1% and 2% in water, and the maximum period of immersion was six hours. Walker's conclusions can be summarized quite briefly:

1. For short periods of immersion (under one hour) the heavier concentrations were demonstrably more effective.
2. The degree of protection gained with any concentration increased with the duration of treatment.
3. If the period of immersion is lengthened to six hours, all solutions provided approximately equal protection.
4. raising the temperature of the solution from 30 C to 50 C increased the effectiveness of the treatment; an increase above that



level gave no further improvement. These results are not presented in chart or graph form, however, so the degree of improvement is not clear, nor can one say whether it is possible to compensate for a lower temperature by adjusting another factor.

I am still not certain to what extent these conclusions will hold for objects covered by corrosion products. For metal surfaces I would still maintain that the most effective solution is 1% BTA in water, heated to 50 C. For corroded objects, the results of both experimental work and regular treatment have been rather ambiguous, especially where temperature is concerned. In these cases the heat may not increase the degree of protection but only the speed of the reaction, so that longer periods of immersion at ambient temperatures will be equally effective.

As far as safety is concerned, I do not believe that heating alcohol solutions to 60 C [12] is a safe procedure under the conditions of most conservation laboratories, and there is still some doubt about the safety of heating BTA solutions of any kind [16]. Although reasonable caution and the use of a fume cupboard may answer both objections, heating large volumes of BTA solution is also a profound nuisance, and I think we could abandon heated solutions, except perhaps in special cases, without losing any major advantage.

Optimum treatment time for antiquities has also not been established. From the questionnaire responses it is clear that 'standard procedure' varies widely, with no preference shown for any period from 30 minutes to 24 hours. On the basis of this sample, admittedly small, there is also no correlation between immersion time and the need to treat objects more than once, where the latter was reported. I suspect a situation parallel to that found with solution strength: unless one is dealing with very short periods of time, small increases will make no discernible difference. A major increase in treatment time, however, may prove significant. Two conservators (Lucy Weier and Frances Halahan) reported success with 'problem' pieces using a long-term soaking technique, on the order of two to six months. One used 3% BTA alcohol, the other 1% in water. The latter used a vacuum chamber, letting the vacuum down every other day; I am not certain if this was done with the alcohol solution. This is a variant technique that would seem to warrant further trial. Along with the high concentration solution proposed by Madsen [12], it may prove to be at least part of the answer for objects which do not respond to standard procedure.

I have been entirely unable to confirm my original conclusion that mixed water/alcohol solutions are less effective than either pure water or pure alcohol. I was not happy with this result at the time and subsequent work has shown no measurable advantage or disadvantage to mixed solvents. Where metal surfaces are concerned, I feel that the superiority of aqueous solutions has been confirmed. For the treatment of corroded objects, on the other hand, I can claim





only that I have had considerable success using 1% BTA in water. I cannot demonstrate that is more effective as a standard treatment than 3% in alcohol. I prefer to use water on the grounds of convenience, safety, cost, proved effectiveness and our current knowledge of the chemistry of BTA.

Of the laboratories responding to the ICOM questionnaire, 10 have used only 3% in alcohol and all indicated general satisfaction with the results. The other 11 conservators have tried both water and alcohol. Two stated a definite preference for water, three for alcohol; the rest apparently have used both with equal success. There is every reason to believe, questions of chemistry aside, that there is in fact no one "best method" for the use of BTA in conservation. Most antiquities will evidently respond to any one of several standard procedures, any reasonable combination of solvent, concentration, and immersion time. At least some difficult cases can be handled by the use of high concentrations or long-term soaking; the remainder may eventually respond to some other variant as yet untried or, perhaps, to nothing at all.

Turning to the question of the use of vacuum, from the questionnaire it appears that most conservators use a vacuum chamber when the size of the objects permits. Two conservators felt that they had to use vacuum to get satisfactory results; one has dropped it entirely as an unnecessary complication. My experience with objects tends toward the latter position; the results of controlled experiments were not definitive. Two conservators stated that they have stopped the use of vacuum as potentially dangerous to the object, but they have not explored this possibility further and no evidence is available at this time.

However one achieves maximum contact between the BTA solution and the object, it is still unclear whether there will be any significant penetration of BTA into pockets of cuprous chloride. When a quantity of the salt is added to aqueous BTA and allowed to settle without stirring, the solid at the bottom of the test tube develops a three-layered structure. At the interface of solid and solution a layer of normal precipitate is visible; below this is a layer of dark green powdery material (possibly oxidized cuprous chloride or BTA precipitate or both); at the bottom is a layer of grey cuprous chloride, apparently unchanged. Richey has also noted the difficulty of reacting  $\text{CuCl}$  with BTA even when the samples are stirred vigorously, and he adds that

In poorly stirred or compacted samples and for these materials [ $\text{CuCl}$  and  $\text{CuCl}_2$ ] in mineralized form it would be presumed that interaction would be restricted to accessible surfaces which would become coated with benzotriazole interaction products [1, p. 10].

Similar reactions can be observed if the lower end of a capillary tube is packed with dry powdered  $\text{CuCl}$  and placed in a BTA



solution. A layered structure will develop in all cases, with apparent maximum penetration of BTA to 2 to 4 mm in a 1 mm diameter tube. At the interface with the solution is a layer of precipitate, above this is a layer which may be precipitate or oxidized  $\text{CuCl}$ , above this is unaltered  $\text{CuCl}$ . Even after the liquid has risen above the layer of  $\text{CuCl}$  there is no further conversion of the salt to a BTA complex.

On an antiquity, therefore, a thin exposed layer of cuprous chloride might be entirely converted to the Cu-BTA complex, while a deep pocket remained largely unaffected. In theory, a surface film of complex will seal off the exposed fissure, but the effectiveness of such a seal is problematical. When the complex is formed over a base of salt rather than metal, it may be permeable to oxygen as well as water vapor, and it will almost certainly rupture easily. Whether a reservoir of BTA would remain in the pocket is also uncertain. If one imagines an antiquity with complex and irregular layers of corrosion, and a persistent case of bronze disease, the prospects for a permanently successful treatment with BTA would seem very slender.

However, although BTA is obviously not going to be the all-purpose answer to the conservation of bronzes, much less the miracle that many conservators expected, I believe it has now proven itself an invaluable addition to the treatments available for bronze disease. I can only add the hope that chemical research will continue, so that we will eventually understand why BTA works - and why it sometimes does not and an appeal to conservators to continue experimentation with alternative treatments, so that we can use it to best advantage in the future.

Acknowledgements: I would like to extend my thanks to Henry Hodges, who suggested the original tests of BTA solutions; to Dale Richey, whose assistance on matters chemical has been invaluable; to Tom Chase, for general advice and encouragement; to Robert Organ, Chairman of the Working Group on Metals of the ICOM Committee on Conservation; and to all those who responded to the ICOM questionnaire.

#### REFERENCES

- 1] Richey, W.D., 'The interaction of benzotriazole with copper compounds', paper presented at meeting of ICOM Committee for Conservation, Working Group on Metals, Madrid 1972.
- 2] Walker, R., Benzotriazole as a corrosion inhibitor, 'Metal Finishing' (1973), 63-66.
- 3] Mansfield, F.; Smith, F.; and Parry, E.P., Benzotriazole as a corrosion inhibitor for copper, 'Corrosion' 27(1971), 294-298.
- 4] Walker, R., the use of benzotriazole as a corrosion inhibitor for copper, 'Anti-Corrosion Methods and Materials' 17(1970), 9-15.





- 5] Cotton, J. B., Control of surface reactions on copper by means of organic reagents, 'Proceedings of the Second International Congress on Metallic Corrosion', New York, 1963.
- 6] Cotton, J. B., and Scholes, I. R., Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper, 'British Corrosion Journal' 2(1967), 1-5.
- 7] Desai, M. N.; Rana, S. S.; and Gandhi, M. H., Corrosion inhibitors for copper, 'Anti-Corrosion Methods and Materials', 17(1970), 17-21.
- 8] Dugdale, I. and Cotton, J. B., An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole, 'Corrosion Science' 3(1963), 69-74.
- 9] Roberts, R. F., X-ray photoelectron spectroscopic characterization of copper oxide surfaces treated with benzotriazole, 'Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena', 4(1974), 273-291.
- 10] Prall, J. D. and Schreier, L. L., A study of Benzotriazole as an addition agent for acid copper sulphate solutions, 'Transactions of the Institute for Metal Finishing', 42 (1965), 246-257.
- 11] Madsen, H. B., Further remarks on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects, 'Studies in Conservation', 12(1967), 163-167.
- 12] Madsen, H. B., Further remarks on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects, 'Studies in Conservation', 16(1971), 120-122.
- 13] Greene, V., 'An assessment of the use of benzotriazole', unpublished thesis, Institute of Archaeology, London University, 1971.
- 14] Greene, V., 'The use of benzotriazole in conservation: Problems and experiments', paper presented at meeting of ICOM Committee for conservation, Working Group on Metals, Madrid 1972.
- 15] Richey, W. D., personal communication.
- 16] Oddy, W. A., Toxicity of benzotriazole, 'Studies in Conservation'. 19(1974) 188-189.

33 120708













GETTY CENTER LIBRARY



3 3125 00097 8847



